



Titre: Effet des démolants utilisés en pultrusion sur les propriétés
Title: mécaniques et l'interface métal/polymère

Auteur: Eric Blaise
Author:

Date: 1998

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Blaise, E. (1998). Effet des démolants utilisés en pultrusion sur les propriétés
Citation: mécaniques et l'interface métal/polymère [Mémoire de maîtrise, École
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/6703/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6703/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

EFFET DES DÉMOULANTS UTILISÉS
EN PULTRUSION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES
ET L'INTERFACE MÉTAL/POLYMÈRE

ÉRIC BLAISE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)

FÉVRIER 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33113-X

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

EFFET DES DÉMOULANTS UTILISÉS
EN PULTRUSION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES
ET L'INTERFACE MÉTAL/POLYMÈRE

présenté par: BLAISE Éric

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. YELLE Henri, Ph.D., président

M. BOUKHILI Rachid, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TROCHU François, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, M. Rachid Boukhili, qui a su me guider lors de ma maîtrise. Les nombreuses heures passées à réfléchir sur les résultats sont un témoignage de son dévouement envers ses étudiants. Avec son aide, j'ai appris comment interpréter les résultats expérimentaux. Je le remercie également pour tous les conseils qu'il m'a donnés dans le cheminement des mes études.

Je veux aussi remercier les techniciens du département de génie mécanique Jacques Beausoleil et Richard Dallaire qui ont toujours été disponibles pour répondre à mes questions.

Je veux remercier ma famille et mes amis qui m'ont épaulé lors de mes études et particulièrement ma mère pour les corrections apportées au mémoire et mon père que j'ai chassé temporairement de son bureau.

Finalement, je tiens à remercier mes collègues aux études supérieures dont les conseils ont toujours été appréciés.

SOMMAIRE

La pultrusion est un procédé de mise en forme des matériaux composites qui permet de fabriquer des profilés de section constante. Un composite pultrudé est constitué de renforts et d'une matrice qui contient de la résine, des charge inertes, des antioxydants, des antistatiques, des fongicides, des agents de protection contre les rayons ultraviolets, des lubrifiants internes, des agents démoulants internes, etc. Lors de la pultrusion, des renforts continus sont enrobés de la matrice avant de passer dans une filière chauffée où la résine va réticuler. Le profilé solide est tiré par un mécanisme de traction avant d'être coupé à la longueur voulue. Afin d'optimiser le procédé, nous devons connaître la variation des propriétés du composite en fonction des différents additifs rajoutés dans la formulation de la résine. Les additifs étudiés dans cette étude sont les agents démoulants internes (internal mold release agents) qui réduisent l'adhésion entre la paroi de la filière et le profilé pultrudé. En ajoutant des agents démoulants dans la formulation de la matrice, on facilite la mise en œuvre. Vu la nature des agents démoulants, l'ajout de ceux-ci a un effet sur les propriétés mécaniques du produit final. Idéalement, le but de cette étude est de trouver une formulation de résine qui est facilement pultrudable et qui a les propriétés mécaniques optimales et ainsi trouver une procédure qui permet de comparer les différents agents démoulants et mesurer leur effet sur les propriétés mécaniques du profilé pultrudé.

Les matériaux testés sont: le système de résine époxy EPON®9310/9360/537 de la compagnie Shell, le renfort de fibre de verre E et les agents démoulants internes Mold Wiz Int 1846 et 1824L. Les essais effectués pour mesurer l'effet des agents démoulants sont divisés selon deux axes, soit l'effet des agents démoulants sur l'interface métal/composite et leur effet sur les propriétés mécaniques des composites. Il n'existe aucun essai standardisé pour mesurer l'effet des agents démoulants. Ainsi, quatre essais différents ont été proposés: l'essai de cisaillement, l'essai d'éjection, l'essai d'adhésion plaque/métal et l'essai de recouvrement. Pour mesurer l'effet des agents démoulants sur les propriétés mécaniques des composites, des plaques ont été moulées par compression. Par la suite, ces plaques ont été testées en flexion, en cisaillement et en traction. Des essais de DMA ont également été effectués sur les plaques.

L'effet des agents démoulants sur l'adhésion entre un composite et une surface métallique a été mis en évidence par plusieurs des méthodes utilisées: l'adhésion est presque nulle pour les formulations contenant l'agent démoulant. Parmi les quatre techniques développées, l'essai d'adhésion plaque/métal est la meilleure méthode pour mesurer l'effet des agents démoulants sur l'adhésion. Toutefois, il a été impossible de comparer deux agents démoulants différents et encore moins l'effet de la variation de la concentration des agents démoulants sur la résistance interfaciale en cisaillement entre le composite et la surface métallique. Les méthodes développées dans ce travail avaient chacune leurs lacunes. Une méthode idéale doit répondre à une série de critères que nous avons développés, mentionnons uniquement la simplicité, la reproductibilité. Les

essais mécaniques, principalement les essais de flexion et de cisaillement, ont dévoilé que les agents démoulants internes avaient un effet néfaste sur les propriétés mécaniques du composite que ce soit le module élastique ou la résistance ultime. Cette réduction des propriétés se manifeste déjà pour des concentrations relativement faibles de 0.5 phr d'agent démoulant. La diminution peut être très importante si la concentration des différents agents démoulants est élevée, tel que nous l'avons constaté avec une diminution de 25.6% de la résistance ultime en flexion pour le composite contenant 0.5 phr d'agent démoulant, 0.5 phr de lubrifiant interne et 1 phr de cire. Vu que leur concentration est relativement faible, les adjuvants (démoulant, lubrifiant) n'ont pas d'effet sur la température de transition vitreuse du composite. Lors de tous les essais mécaniques, les propriétés des plaques contenant l'agent démoulant Mold Wiz 1846 étaient supérieures à celles des plaques contenant le Mold Wiz 1824L. Cette différence est insuffisante pour justifier un rejet systématique de l'agent démoulant Mold Wiz 1824L.

ABSTRACT

Pultrusion is a process used to produce constant section composite beams. A pultruded composite is made of fibers and a matrix which contains the resin, fillers, antioxidants, antistatic agents, ultra-violet protection agents, internal lubricants, internal mold release agents... During pultrusion, continuous rovings are wetted by the matrix before passing through a heated dye in which the resin will cure. The solid beam is pulled out of the dye by a pulling mechanism before being cut to the desired length. To optimize the process, we must know the variation of the composite's properties when different additives are mixed in the resin formula. In this study, the additives added to the resin are internal release agents which reduce the adhesion between the metal dye and the pultruded beam. By adding internal release agents in the resin formula, we improve the processability, but at the same time, due to the nature of these additives, the mechanical properties are reduced. Ideally, the objective of this study is to find a resin formula which is easily processable and at the same time doesn't hinder the mechanical properties of the beam. Therefore, we would find an experimental technique to compare different internal release agents as well as measure their effect on the mechanical properties of the finished product.

The tested materials are the EPON[®] 9310/9360/537 epoxy resin system from Shell chemicals, the fibers are E glass and the mold release agents are Mold Wiz Int 1846 and 1824L. Two different series of tests were made: the first to measure the effect

of the release agents on adhesive strength of a metal/composite interface, and the second to measure the effect on the mechanical properties. There are no standardized test procedures to measure the effect of mold release agents. Therefore, we developed four different test procedures: the interlaminar shear test, the ejection test, the plate/metal adhesion test and the lap shear. To measure the mechanical properties of the different formulas, compression molding was used to produce the plates containing the different resin formulas. The plates were then tested by DMA. Three point flexure tests, interlaminar shear tests and tensile tests were also done on coupons taken from the molded plates.

The reduction of the adhesive strength of the metal/composite interface was demonstrated by the metal/composite interface test. The metal/composite adhesion test is the best technique developed in this study to test the reduction of the adhesive strength due to the mold release agents. For formulas containing internal release agents, adhesive strength is almost nil. Nevertheless, comparing the effect of two different formulas or two different concentrations of release agents was impossible. Each method developed had its own flaws. An ideal method to measure the effect of the release agents in pultrusion has to follow a series of criteria that were mentioned in the study such as simplicity, reproducibility of the results. The mechanical tests, particularly the short beam shear and the flexural test, revealed that the additives have a negative effect on the properties of the molded composite. Even at relatively low concentrations of 0.5 phr, a reduction of the flexural modulus was measured. The effect can be important if

the concentration of the different additives add up to more than 1.5 phr as was revealed by a reduction of 26.5% of the flexural strength of the composite which had 0.5 phr of internal mold release, 0.5 phr of internal lubricant and 1 phr of wax added to the resin. Due to their relatively low concentrations, the additives had no effect on the glass transition temperature measured by the DMA. In all of the tests, the mechanical properties of the plates that had the release agent 1846 were better than the ones that had 1824L. Yet the difference is not enough to single out the use of 1824L.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
REMERCIEMENTS	iv
SOMMAIRE	v
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	xi
LISTE DES FIGURES.....	xv
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
LISTE DES SYMBOLES	xviii
 INTRODUCTION.....	 1
CHAPITRE 1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1.1 La pultrusion.....	3
1.1.1 Le rôle de l'interface en pultrusion	5
1.2 Les résines époxy.....	7
1.2.1 Les avantages des résines époxy	7
1.2.2 Réaction de polymérisation	8
1.2.3 La pultrusion des époxy	11
1.2.4 L'adhésion des résines époxy aux métaux	13
1.3 Les agents démoulants.....	16
1.3.1 Propriétés des agents démoulants.....	17
1.3.2 Les différents types d'agents démoulants	18

1.3.3 Mécanisme de décohésion.....	20
1.3.4 Revue des études expérimentales.....	23
1.4 Modélisation de la force de traction dans une pultrudeuse	28
1.5 Comportement mécanique des composites	42
1.5.1 La micromécanique des composites	43
1.5.1.1 Le module longitudinal.....	43
1.5.1.2 Le module transverse.....	44
1.5.1.3 Le module de cisaillement.....	45
1.5.1.4 Le coefficient de Poisson.....	45
1.5.1.5 La résistance ultime longitudinale.....	46
1.5.1.6 La résistance ultime transverse.....	46
1.5.2 La théorie des stratifiés	47
1.5.3 Le critère de rupture des stratifiés.....	51
 CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	 53
2.1 Matériaux étudiés	53
2.1.1 Préparation des formulations	54
2.1.2 Moulage des plaques.....	55
2.2 Essais pour quantifier l'effet des démoulants internes sur les propriétés mécaniques.....	57
2.2.1 Moulage compression.....	58
2.2.2 Essais de DMA	61

2.2.3 Essais de flexion	63
2.2.4 Essai de cisaillement interlaminaire	65
2.2.5 Essai de traction	66
2.3 Test de pyrolyse	68
2.4 Essais pour quantifier l'effet des démoulants internes sur l'adhésion	69
2.4.1 Essai de cisaillement	70
2.4.2 Essai d'éjection	71
2.4.3 Essai d'adhésion plaque/métal	73
2.4.4 Essai de recouvrement	74
 CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	 76
3.1 Tests de pyrolyse	76
3.2 Essais pour quantifier l'effet des démoulants internes sur les propriétés mécaniques	 78
3.2.1 Essais de DMA	79
3.2.2 Essais de flexion	80
3.2.2.1 Module de flexion	80
3.2.2.2 Résistance ultime en flexion	83
3.2.2.3 Calcul de la résistance en flexion	87
3.2.2.4 Observation des modes de rupture	92
3.2.3 Essais de cisaillement	94
3.2.4 Essais de traction	96

3.2.5 Discussion.....	98
3.3 Essais pour mesurer l'interface composite/filière.....	102
3.3.1 Essai de cisaillement.....	102
3.3.2 Essai d'éjection.....	104
3.3.3 Essai d'adhésion plaque/métal.....	106
3.3.4 Essai de recouvrement.....	108
3.3.5 Discussion.....	111
CONCLUSION.....	113
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	116

LISTE DES FIGURES

	Page
figure 1.1 Schéma d'une pultrudeuse	4
figure 1.2 Modélisation de la filière de pultrusion	6
figure 1.3 Groupement époxyde.....	8
figure 1.4 Molécule de DGEBA.....	9
figure 1.5 Molécule de DETA.....	9
figure 1.6 Réticulation de la résine époxy.....	10
figure 1.7 Schéma des liens hydrogènes entre l'époxy et le métal	14
figure 1.8 Schéma du montage pour calculer l'énergie de décohésion.....	25
figure 1.9 Montages utilisés par Wilkomm et al., a) rhéomètre rotatif, b) moule cylindrique.....	27
figure 1.10 Filière utilisée sur la machine de traction	29
figure 1.11 Filière utilisée par Bibbo pour modéliser les forces de traction	30
figure 1.12 Retrait de quelques profilés pultrudés	37
figure 1.13 Courbes de pression obtenues lors de la pultrusion de résines phénoliques (a) et de résines polyesters (b)	41
figure 1.14 Schéma d'un stratifié avec ses axes du chargement et ceux associés au pli supérieur.....	49
figure 1.15 Géométrie du stratifié	50
figure 2.1 Schéma de quatre plis superposés du renfort NCS 82004 A.....	54
figure 2.2 Schéma du moulage.....	56

figure 2.3 Schéma du moule de la Wabash	59
figure 2.4 Mécanisme du DMA	62
figure 2.5 Schéma du montage de flexion 3 points	64
figure 2.6 Montage des essais de traction	67
figure 2.7 Essai de cisaillement.....	71
figure 2.8 Montage d'éjection.....	72
figure 2.9 Essai d'adhésion métal/composite.....	73
figure 2.10 Schéma de l'échantillon de recouvrement.....	74
figure 3.1 Courbes typiques obtenues lors d'un essai de DMA.....	79
figure 3.2 Courbes de flexion: a) stratifié étudié b) unidirectionnel	85
figure 3.3 Effet de la concentration des agents démoulants sur les propriétés en flexion	87
figure 3.4 Propagation de la fissure dans le pli à 90° lors des essais de flexion	92
figure 3.5 Lacunes observées dans les plaques moulées.....	93
figure 3.6 Schéma de l'essai d'adhésion plaque/métal modifié.....	108
figure 3.7 Fuites de résine lors du moulage	109

LISTE DES TABLEAUX

	Page
tableau 1.1 Caractéristiques des résines époxy à 23°C.....	8
tableau 1.2 Paramètre de solubilité pour quelques groupements fonctionnels	22
tableau 2.1 Formulations moulées dans le four de la machine servohydraulique.....	60
tableau 2.2 Formulations moulées dans la Wabash	61
tableau 2.3 Dimensions des échantillons pour les essais	67
tableau 3.1 Taux volumique de fibre dans les plaques moulées dans la Wabash	77
tableau 3.2 Taux volumique de fibre des plaques moulées dans la MTS	78
tableau 3.3 Module de flexion des plaques moulées dans le four	81
tableau 3.4 Module élastique de flexion des plaques moulées dans la Wabash	83
tableau 3.5 Résistance ultime en flexion des plaques moulées avec la MTS	84
tableau 3.6 Résistance ultime en flexion des plaques moulées dans la Wabash.....	86
tableau 3.7 Résistance en cisaillement des plaques moulées dans le four	94
tableau 3.8 Résistance en cisaillement des plaques moulées dans la Wabash	96
tableau 3.9 Résistance ultime en traction.....	98
tableau 3.10 Comparaison des formulations identiques moulées dans le four et la Wabash.....	99

LISTE DES SYMBOLES

$[A]$: matrice de rigidité	G_f	: module de cisaillement des fibres
$[B]$: matrice de couplage	G_m	: module de cisaillement de la matrice
b_0	: valeur de la force lorsque tous les paramètres sont nuls	h	: épaisseur du stratifié
b	: largeur du stratifié	h_i	: distance entre le $i^{\text{ème}}$ pli et l'axe neutre
β_i	: coefficient associé au paramètre étudié	η_s	: facteur d'intensité de contrainte en cisaillement
$[D]$: matrice de flexion	η_y	: facteur d'intensité de contrainte transverse
Δ	: déflexion de la poutre	k_i	: courbure du stratifié dans la direction i
E_f	: module de la fibre	K_σ	: facteur de réduction de la résistance ultime transverse
E_{flex}	: module de flexion	L	: distance entre les appuis de flexion
ε_i	: déformations	$M_{comp+cont}$: masse du récipient et du composite
ε_i^0	: déformation au plan moyen	M_{cont}	: masse du récipient
E_m	: module de la matrice	M_f	: pourcentage massique de verre dans le composite
E_s	: module de cisaillement du composite	$M_{fib+cont}$: masse du récipient et des fibres
E_x	: module longitudinal du pli	M_i	: moments résultants
E_y	: module transverse	N_i	: forces résultantes
F	: force de traction lors de la pultrusion	ν	: coefficient de Poisson
F_{ij}, F_i	: facteurs du critère de rupture de Tsai	ν_f	: coefficient de Poisson des fibres

ν_m	: coefficient de Poisson de la matrice	σ_{mu}	: résistance ultime de la matrice
ν_x	: coefficient de Poisson principal du composite	$\bar{\sigma}_{my}$: contrainte moyenne dans la matrice
ν_y	: coefficient de Poisson secondaire	τ_{xy}	: contrainte de cisaillement
P_{max}	: charge maximale appliquée	ν_f	: taux volumique de la fibre
Q_{ij}	: terme de la matrice de rigidité	V_{fib}	: volume occupé par les fibres
ρ_f	: densité des fibres	ν_m	: taux volumique de la matrice
ρ_{matr}	: densité de la matrice	V_{tot}	: volume total du composite
S	: résistance ultime en cisaillement	X	: résistance ultime longitudinale du composite
S_{ij}	: terme de la matrice de souplesse	X'	: résistance ultime longitudinale en compression
$\bar{\sigma}_{fy}$: contrainte moyenne dans la fibre	X_f	: résistance ultime des fibres
$\bar{\sigma}_{fs}$: contrainte moyenne de cisaillement dans les fibres	X_i	: paramètre étudié
σ_i	: contraintes	Y	: résistance ultime transverse en tension du composite
σ_m'	: contribution de la matrice à la résistance longitudinale	Y'	: résistance ultime transverse en compression
$\bar{\sigma}_{ms}$: contrainte moyenne de cisaillement dans la matrice		

INTRODUCTION

Les matériaux composites sont des matériaux résultant de l'association de deux matériaux aux propriétés différentes, ce qui leur confère des propriétés supérieures à celles des constituants pris individuellement [1]. Pour les composites à matrice polymérique, des fibres continues ou non continues d'un matériau résistant (le renfort) sont enrobées d'une matrice plastique dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice permet de maintenir les fibres dans une disposition définie et assure le transfert des charges mécaniques entre les renforts. Les matériaux composites trouvent de plus en plus d'applications dans la vie courante (équipements de sport, bateaux, échelles), et dans la construction (ponts et structures) [2]. Cette augmentation de l'utilisation des composites peut être expliquée par leurs propriétés mécaniques très intéressantes, et aussi par le fait que leur coût a diminué [3]. En améliorant les procédés de mise en forme, les fabricants ont réussi à diminuer les coûts et ainsi trouver de nouvelles applications pour les matériaux composites.

La pultrusion est un procédé de mise en forme des matériaux composites qui permet de fabriquer des profilés. Un composite pultrudé est constitué de renforts et d'une matrice qui contient de la résine, des charges inertes, des antioxydants, des antistatiques, des fongicides, des agents de protection contre les rayons ultraviolets, des lubrifiants internes, des agents démoulants internes, etc. Afin d'optimiser le procédé, nous devons connaître la variation des propriétés du composite en fonction des différents

additifs rajoutés dans la formulation de la résine. Les additifs étudiés sont les agents démoulants internes (internal mold release agents) qui réduisent l'adhésion entre la paroi de la filière et le profilé pultrudé. En ajoutant des agents démoulants dans la formulation de la matrice, on facilite la mise en œuvre. Vu la nature des agents démoulants, l'ajout de ceux-ci a un effet sur les propriétés mécaniques du produit final. Ainsi l'objectif principal est d'étudier l'effet des agents démoulants internes sur les propriétés mécaniques du composite verre/époxy. Deux autres objectifs complémentaires s'ajoutent à cet objectif principal : premièrement, une analyse bibliographique sur les forces mises en jeu lors de la pultrusion et deuxièmement, la mise au point d'une méthode d'évaluation de l'efficacité des agents démoulants internes.

Cette étude est divisée en trois parties, soit :

- une recherche bibliographique, dans laquelle seront présentés la pultrusion, les agents démoulants, une revue des travaux publiés traitant du sujet, ainsi que la mécanique des stratifiés,
- la méthodologie de travail,
- et finalement une analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

CHAPITRE 1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, nous cherchons à recenser les travaux déjà faits dans le domaine, et ainsi expliquer le contexte de cette étude. Les points développés sont : la pultrusion, les résines époxy, les agents démoulants et la mécanique des composites.

1.1 La pultrusion

Un des procédés qui connaît un essor important les dernières années est la pultrusion. Bien que la pultrusion ait été inventée au début des années 50 aux États-Unis [4] (d'ailleurs le premier brevet remonte à 1951), elle a connu un essor fulgurant ces dernières années. De plus l'industrie de la pultrusion prévoit augmenter sa production de 10% annuellement pour les prochaines années [5].

La pultrusion permet de fabriquer des profilés en composite de section constante. Il existe plusieurs variantes du procédé. Des rovings et des mats sont tirés de l'extrémité de la ligne de production dans un bain de résine qui contient la résine liquide avec son agent de cuisson, l'accélérateur et d'autres substances telles qu'un colorant, un ignifuge, un agent démoulant, des charges inertes, etc. L'imprégnation des renforts peut également se faire par injection de la résine dans une cavité contenant les renforts, ce qui diminue grandement les émissions de styrène (polyester, vinyle ester). Une fois imprégnées de résine, les fibres passent dans une série de filières de plus en plus

constrictives jusqu'à la configuration finale. Ensuite le tout passe dans la filière qui est chauffée et dans laquelle va réticuler la matrice thermodurcissable. Cette filière doit être usinée avec grande précision afin d'obtenir un produit final aux dimensions voulues. Pour éviter des forces abrasives excessives, les surfaces de la filière sont polies et souvent recouvertes d'une fine couche de chrome. Une chenille de traction permet de tirer le profilé hors de la filière. Le système de traction doit être suffisamment puissant pour maintenir une vitesse constante. La force de traction varie selon la section et les dimensions du profilé, la formulation de la résine, les taux de charges et de renfort, ainsi que la vitesse de traction et la température de la paroi de la filière. Le profilé est refroidi avec de l'eau ou de l'air avant d'être coupé à la longueur voulue.

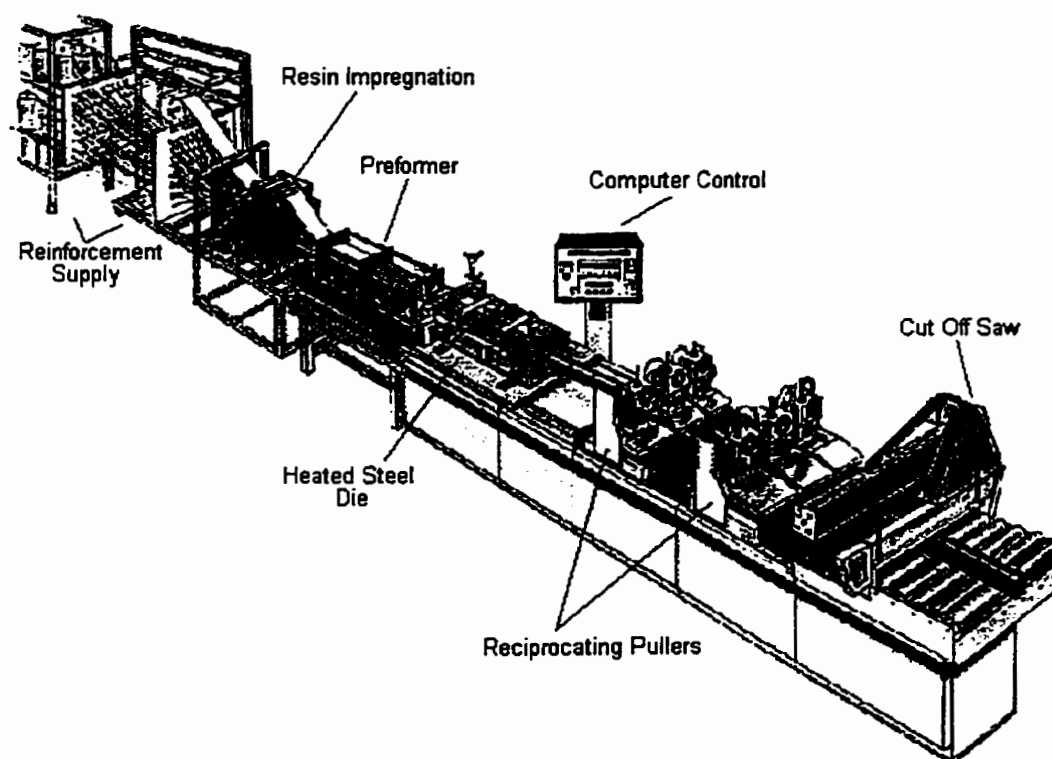


Figure 1.1 Schéma d'une pultrudeuse.

Une bonne connaissance du processus de cuisson en fonction du profil de température imposé dans la filière est indispensable pour pouvoir optimiser la production d'une pultrudeuse. C'est d'ailleurs le domaine le plus actif dans la recherche sur la pultrusion.

1.1.1 Le rôle de l'interface en pultrusion

Il existe deux interfaces en pultrusion : l'interface entre la fibre et la matrice et celle entre le pultrudé et la filière. La première doit avoir une résistance la plus élevée possible alors que la deuxième doit être très faible pour favoriser la mise en forme. Ce qui nous intéresse, dans ce paragraphe, est l'évolution de l'interface filière-pultrudé. Dans une filière de pultrusion, il existe trois zones distinctes où la résine a des propriétés particulières [6,7]. À l'entrée de la filière, la température de la résine qui est en contact avec les parois chauffantes augmente. Cette augmentation de température engendre une dilatation thermique et ainsi une augmentation de pression. Avec la température qui augmente, la réticulation de la résine progresse et atteint son point de gel. Le point de gel étant défini comme le moment où la viscosité de la résine augmente très rapidement et où la résine passe d'un état liquide à un gel, puis à un solide [1]. À cet endroit, la résine passe d'un liquide obéissant aux lois d'écoulements visqueux à un gel qui adhère à la paroi. L'adhésion va être limitée par trois facteurs : le retrait de la résine qui continue de réticuler, l'état de la surface interne de la filière et la présence d'un agent démoulant interne qui vont permettre à la résine de se détacher de la paroi. Dans la

dernière partie de la filière, la résine solide termine sa réticulation, ce qui entraîne une diminution de volume et ainsi une diminution de la pression exercée par le pultrudé sur la surface de la filière. La longueur de la zone où la résine a un aspect de gel varie en fonction des dimensions de la pièce et de la vitesse de traction. Un aspect très important est la température de l'entrée de la filière. Cette température doit être maintenue suffisamment basse pour éviter que la couche de résine qui se trouve entre les fibres externes et la paroi de la filière ne devienne solide avant que le centre ait atteint le point de gel, ce qui donne un produit de mauvaise qualité et augmente les forces nécessaires pour pultruder le profilé [8].

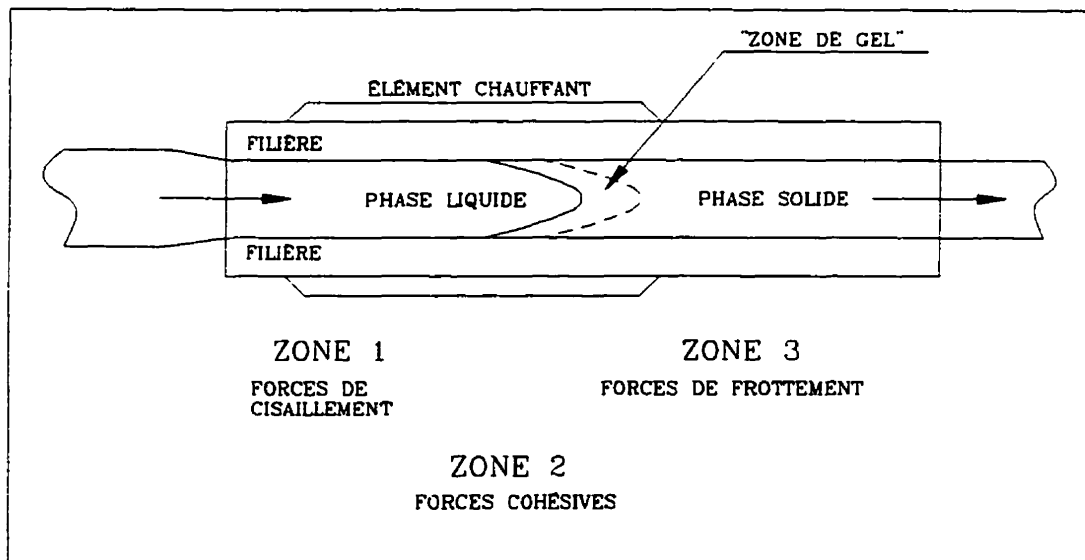


Figure 1.2 Modélisation de la filière de pultrusion [6].

1.2 Les résines époxy

Parmi les résines thermodurcissables utilisées en pultrusion, on retrouve les résines polyesters, le vinyle esters et les époxy. La majorité des résines utilisées dans les applications hautement techniques sont de type époxy.

1.2.1 Les avantages des résines époxy

Les principaux avantages des matrices époxy sont [9] :

- Une grande gamme de propriétés mécaniques, puisqu'il existe beaucoup de résines et d'agents de cuisson différents.
- Très peu d'émission d'agents volatils lors de la cuisson.
- Un retrait assez faible lors de la cuisson.
- Une excellente résistance aux produits chimiques et aux solvants.
- Une très bonne adhésion aux fibres et aux charges.

Les inconvénients des résines époxy sont leur coût relativement élevé et leur réaction de réticulation lente. Les inconvénients propres à la pultrusion sont développés dans le paragraphe 1.2.3.

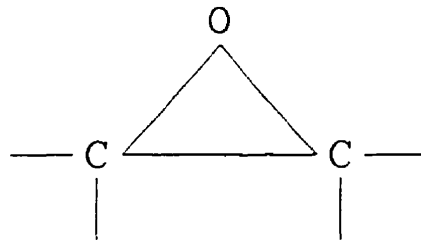
Les propriétés des époxy à température ambiante (23°C) sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 1.1 Caractéristiques des résines époxy à 23°C [1]

Gravité spécifique	1,2 à 1,3
Résistance mécanique	55 à 130 MPa
Module élastique	2,75 à 4,10 Gpa
Température d'utilisation maximale	150°C à 250°C
Coefficient de Poisson	0,2 à 0,33
Retrait lors de la cuisson	1% à 5%

1.2.2 Réaction de polymérisation

Les résines époxy sont des liquides organiques de faible masse moléculaire caractérisés par des groupements époxydes, qui sont des cycles formés d'un atome d'oxygène combiné à deux atomes de carbone.

**Figure 1.3** Groupement époxyde

Plusieurs substances sont utilisées comme élément de base dans la formulation d'une résine époxy : l'une des plus courantes est le diglycidyl éther de bisphenol A (DGEBA). D'autres ingrédients sont ajoutés à la formulation de la résine : des diluants pour diminuer la viscosité et des élastomères pour augmenter la résistance au choc.

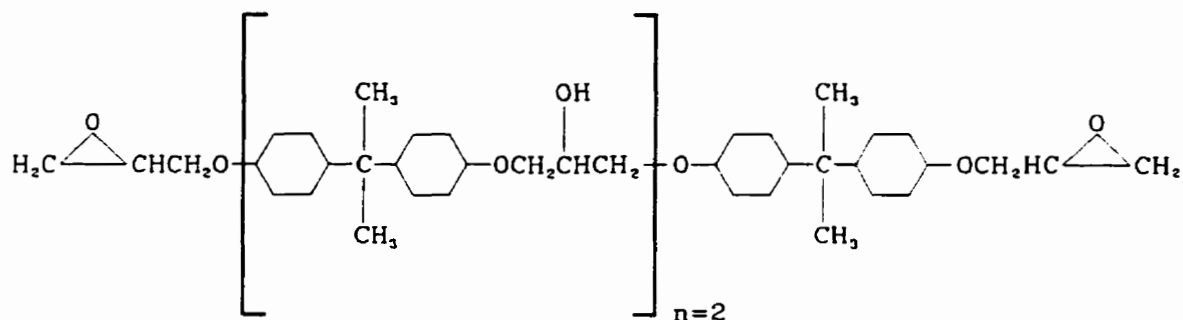


Figure 1.4 Molécule de DGEBA

La polymérisation qui transforme la résine liquide en solide est initiée au moyen d'un agent de cuisson. Il existe plusieurs formules chimiques pour les agents de cuisson. Un de ces agents est le diethyltriamine (DETA).



Figure 1.5 Molécule de DETA

Le groupement amine (NH_2) réagit avec le groupement époxyde des molécules de DGEBA, formant ainsi un réseau tridimensionnel. Le matériau résultant est une résine époxy solide. Afin d'augmenter la résistance à la chaleur d'une résine, l'agent de cuisson contient souvent des cycles aromatiques.

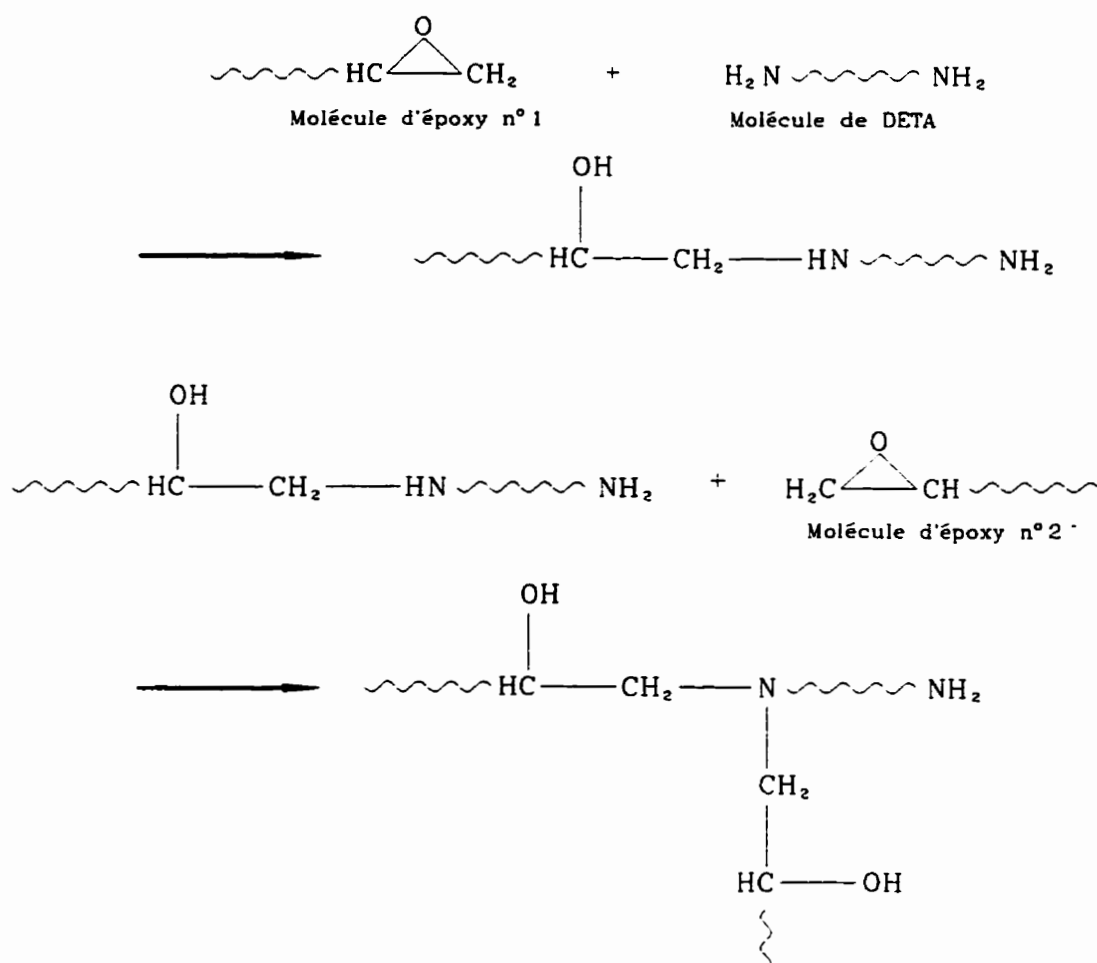


Figure 1.6 Réticulation de la résine époxy

La réticulation de la résine, couramment appelée cuisson, peut se faire à température ambiante, ou pour accélérer le processus, avec un accélérateur et une température élevée (entre 150°C et 200°C). En général, le module élastique, la température de transition vitreuse, la stabilité thermique et la résistance chimique augmentent avec la densité de réticulation, mais la déformation à la rupture et la ténacité diminuent.

1.2.3 La pultrusion des époxy

La pultrusion de composites à matrice époxy est toujours beaucoup plus difficile que celle des composites à matrices polyester ou vinyle ester. Les résines époxy nécessitent un apport énergétique supérieur pour initier la réaction, ont une cinétique de réaction plus lente et ont tendance à adhérer à la paroi [10]. Les compagnies chimiques ont développé des résines époxy spécialement conçues pour la pultrusion, ayant une viscosité à température ambiante relativement faible (1200 cp.) et une cinétique de cuisson rapide [10,11, 12]. Malgré les améliorations, par leur nature, les résines époxy sont plus difficiles à pultruder que les autres résines thermodurcissables. Le retrait de la résine époxy commence avant que celle-ci n'atteigne son point de gel [6]. Pour la mise en forme des matériaux composites, il est toujours préférable que la réticulation se fasse avec la pression appliquée pour assurer un produit qui ait de bonnes propriétés mécaniques et un fini de surface satisfaisant. Sans pression suffisante, la résine a tendance à coller à la paroi de la filière et par la suite se déchirer, ce qui provoque un fini de surface rugueux ("sloughing") [13]. L'état de surface du pultrudé est un bon indicatif de la qualité du produit : suivant le défaut présent, différents correctifs sont nécessaires, que ce soit modifier la vitesse de traction ou la température de la filière [14]. Il existe d'ailleurs la norme ASTM D 4385 [15] qui définit les défauts visibles sur la surface d'un pultrudé : ainsi le fini de surface se voit attribuer un grade allant de 1 à 4, où le grade 1 est le plus sévère, pour lequel on ne tolère aucun défaut. Pour les autres, on accepte des défauts de plus en plus grands. Le faible retrait de la résine époxy se fait de façon

progressive alors que pour les polyesters, le retrait après le gel est rapide. Ce phénomène explique pourquoi les forces de traction des résines époxy sont nettement supérieures aux forces nécessaires pour pultruder un polyester.

Pour assurer un bon fini de surface, il faut diminuer le retrait avant le gel. Le retrait d'une résine est inversement proportionnel à son taux de charge et de renfort. L'expansion thermique du composite, lorsque celui-ci passe dans la pultrudeuse, est dû à l'expansion des fibres et des charges. Ainsi en augmentant le taux de fibres, le retrait du profilé pultrudé sera diminué et la pression appliquée au point de gel sera suffisante pour obtenir une bonne qualité de surface. Hunter [6] recommande de maintenir un pourcentage massique de fibres entre 81.5% et 83.5% pour des composites verre unidirectionnel/époxy. Pour des taux de renfort inférieurs à la plage d'opération recommandée, les défauts de surface deviennent importants. Lorsque le taux de renfort est supérieur à 83.5%, la force de traction devient rapidement excessive. Pour diminuer les forces de traction, il faut avoir une résine époxy qui a une cinétique de cuisson la plus rapide possible. Pour augmenter la cinétique de réaction, on peut augmenter la température de la filière, mais il faut respecter les limites imposées par le matériau qui est autour de 225°C pour la résine époxy EPON 9310. Les forces de traction pour pultruder un composite avec une matrice époxyde sont toujours plus élevées que les forces nécessaires pour un composite à base de polyester [10]. Un autre phénomène qui augmente la force de traction est la réaction entre les résines époxy et les oxydes métalliques qui se trouvent sur la surface de la filière.

1.2.4 L'adhésion des résines époxy aux métaux

L'adhésion entre la filière et le profilé pultrudé dépend des forces qui s'établissent entre l'adhésif et la surface solide. Plusieurs explications existent, sans que l'on puisse généraliser l'une ou l'autre de celles-ci [16, 17].

- Théorie mécanique. L'adhésion a longtemps été considérée comme étant un simple problème mécanique, la solidité du joint résultant de la pénétration de l'adhésif dans les aspérités de la surface solide. Cette théorie peut presque entièrement expliquer l'adhésion entre les supports poreux. Pour l'interface entre l'époxy et une surface métallique, cette explication s'applique, mais la contribution mécanique n'est pas prédominante. Les aspérités de la surface d'un métal usiné sont environ de 3 à 6 μm , après polissage les aspérités sont de l'ordre de 0.02 à 0.25 μm [18]. Les filaires de pultrusion ont un bon fini de surface, celui-ci est souvent spécifié comme étant "SPI/SPE #2 mold finish" [4]. Ainsi l'encrage mécanique disponible est minime. De plus les filières de pultrusion sont plaquées avec une mince couche de chrome, ce qui affaiblit encore davantage le coefficient de friction. Des études faites [16] ont montré que d'autres facteurs interviennent.

-Théorie électrique. L'adhésion serait due à l'établissement d'une double couche électrique aux interfaces, les forces étant alors de nature électrostatique. Cette théorie

est très controversée et ne s'applique que dans des cas très rares. Elle est difficilement applicable au cas associé à la pultrusion des résines époxy.

-Théorie chimique. Elle interprète l'adhésion par la formation de liaisons covalentes ou hydrogène entre les deux corps en présence. La liaison covalente résulte de la mise en commun d'électrons par les deux atomes. Ces liaisons sont très fortes, avec une énergie comprise entre 200 et 800 kJ/mol, alors que les liens hydrogènes sont plus faibles. Il a été démontré que les liens chimiques pouvaient expliquer en partie la grande résistance adhésive entre l'époxy et les surfaces métalliques. Ces liens proviennent directement de la nature chimique de l'époxy. Des groupements hydroxyle et éther se trouvent dans la chaîne de la résine et dans l'époxy réticulée [19]. Ainsi les résines époxy ont une forte polarité. Ces groupements polaires servent de sites de formation de liens électromagnétiques (liens hydrogènes) entre les molécules d'époxy et les oxydes métalliques [20]. Le groupement époxyde peut augmenter l'adhésion en formant des liens avec des atomes d'hydrogène se trouvant sur la surface métallique.

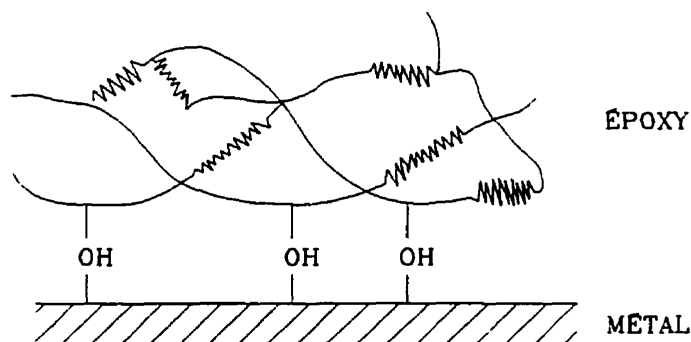


Figure 1.7 Schéma des liens hydrogènes entre l'époxy et le métal [19].

- Théorie thermodynamique. Elle interprète l'adhésion par la formation de liaisons faibles (liaisons Van Der Waals) entre les deux surfaces en présence. Ces forces s'exercent sur de faibles distances et existent dans tous les cas de figure, quelle que soit la nature chimique des substrats. Les forces de Van Der Waals résultent de la dissymétrie de la répartition des charges positives et négatives entraînant la formation de dipôles aussi bien dans le polymère que dans le substrat.

-Théorie de diffusion. Elle suppose qu'il y a interdiffusion entre les deux surfaces en contact. Elle suppose la solubilité mutuelle de matériaux en présence. Cette théorie permet d'expliquer l'adhésion entre deux polymères, mais son application dans le cas de l'adhésion époxy/métal est nettement plus limitée. Les molécules d'époxy peuvent quand même pénétrer dans la couche extérieure du métal qui est principalement composée d'oxydes [19, 20].

L'interface entre un solide et un adhésif augmente avec la rugosité de la surface jusqu'à ce que cette dernière atteigne un seuil au-delà duquel l'adhésif ne peut plus mouiller complètement la surface, ce qui crée des concentrations de contraintes diminuant la résistance de l'interface. Les époxy utilisées en pultrusion ont une viscosité faible et la paroi de la filaire a une rugosité favorable. Ceci donne une interface la meilleure possible, compte tenu des conditions surfaciques.

1.3 Les agents démoulants

Les agents démoulants sont des substances qui contrôlent ou éliminent l'adhésion entre deux surfaces [21]. Ils sont connus sous une variété de termes différents suivant leur fonction. Parmi ceux-ci, on retrouve : agents antiblocants, lubrifiants externes, agents décoffrants ("internal release agent", "external lubricant", "antiblocking agent", "antistick agent", "parting agent"). Il existe deux types d'agents démoulants : interne et externe. Un agent démoulant interne est directement mélangé dans la formulation de la résine alors qu'un agent démoulant externe est appliqué sur la paroi du moule et doit être rappliqué régulièrement afin de ne pas perdre l'efficacité de celui-ci [22, 23]. Bien que les démoulants internes puissent agir comme lubrifiants internes, ces derniers ne doivent pas être confondus avec les agents démoulants internes. Les lubrifiants sont utilisés pour réduire l'interaction entre les molécules et ainsi faciliter l'écoulement de la résine [24, 25]. Les agents démoulants sont utilisés dans plusieurs domaines de l'industrie : pour la fabrication de pièces métalliques (laminage, extrusion, moulage), pour la fabrication de blocs de béton [26], pour le moulage du caoutchouc, sur les rubans adhésifs, lesquels n'existeraient pas sans un revêtement démoulant sur le revers du ruban. Les agents démoulants sont souvent utilisés dans les procédés de mise en forme des polymères tel que le moulage, l'extrusion et le calandrage pour empêcher que le polymère n'adhère et s'accumule sur l'équipement, évitant ainsi les rejets. Peu importe le type d'agent démoulant (interne ou externe), avant d'entreprendre des traitements de surface sur la pièce moulée (collage, peinture), il faut enlever le

démoulant résiduel avec un solvant. Il n'existe pas d'agent démoulant polyvalent qui s'applique à tous les polymères, tous les procédés de mise en forme et toutes les conditions de mise en forme (température, environnement et temps de moulage) [27].

1.3.1 Propriétés des agents démoulants

Malgré la grande diversité des produits sur le marché, les agents démoulants ont des caractéristiques communes, notamment le fait de ne pas réagir avec l'une des deux surfaces à protéger, à la température de fabrication du composite, et une tension de surface faible [21]. Une faible tension de surface est indispensable afin de bien mouiller la surface du moule. C'est aussi une conséquence des faibles liens moléculaires nécessaires pour empêcher toute adhésion. Le fait que les démoulants soient inertes et qu'ils aient des liens de cohésion très mauvais sont les propriétés opposées à celles de bons adhésifs. La plupart des théories utilisées pour expliquer l'adhésion (développées dans la section précédente) entre deux pièces peuvent être inversées et ainsi expliquer l'action des agents démoulants. La température d'utilisation est très importante puisque les agents démoulants ayant une masse moléculaire faible auront tendance à se volatiliser. Une autre caractéristique importante est la stabilité du démoulant face à l'oxydation, puisque celle-ci peut former un groupement polaire qui va agir comme un adhésif. Plusieurs agents démoulants, en plus d'avoir certaines propriétés d'agents antistatiques, ont des effets secondaires sur les propriétés mécaniques des pièces fabriquées. Ceux-ci ont souvent un faible effet plastifiant qui tend à améliorer la

résistance au choc. Puisque, par leur nature chimique, les agents démoulants peuvent modifier les propriétés du polymère, un processus de sélection judicieux est nécessaire pour une utilisation adéquate des démoulants internes. Par crainte de modifier les propriétés mécaniques, plusieurs entreprises de moulage de thermoplastiques refusent que tout additif tel que lubrifiant ou démoulant interne soit utilisé dans la formulation [24].

1.3.2 Les différents types d'agents démoulants

Traditionnellement, les agents démoulants étaient fabriqués à partir de substances naturelles, telles que des huiles ou des cires qui ont une chaîne moléculaire contenant au moins 10 carbones : paraffine, cire microcristalline et des cires d'origine végétale et animale. Maintenant, on retrouve sur le marché plus de 800 formulations différentes. Les substances classées comme démoulants peuvent également être utilisées comme lubrifiants dans des conditions dynamiques. Les cires sont appliquées manuellement sur le moule et nécessitent plusieurs couches et un polissage après chaque application. Cette méthode est convenable quand la production n'est pas très importante [28]. Avec les procédés de mise en forme plus sophistiqués et les quantités de pièces à fabriquer, une méthode plus efficace s'impose.

Les silicones sont des substances antiadhésives qui sont utilisées pour les rubans adhésifs et ont d'autres applications comme agent démoulant, mais leur utilisation

comporte des inconvénients : puisqu'ils sont volatils, ils peuvent contaminer d'autres surfaces qui doivent être collées ou peintes [29]. Pour cette raison, des compagnies aéronautiques interdisent l'utilisation de silicones dans leur établissement [30]. Les stéarates métalliques tel que le stéarate de zinc et de calcium sont souvent utilisés comme démoulant interne. Leur coût est relativement faible, ce qui explique qu'on les retrouve dans les formulations des SMC [31, 32]. Un de leurs inconvénients est que les stéarates métalliques sont des poudres très fines qui peuvent facilement se volatiliser. Pour avoir une qualité de l'air ambiant ne contenant pas trop de poussières, il faut installer un système d'aspiration et de filtration lorsqu'on utilise ces agents démoulants.

Les substances grasses tel que les acides gras ou les alcools gras ont également trouvé une application comme démoulant [33]. Ces substances, contrairement aux hydrocarbures, contiennent des groupements fonctionnels qui entraînent la migration du démoulant vers la surface du moule. Dans la même catégorie, on retrouve des esters gras tel que le glycérol monostéarate, des huiles hydrogénées et certaines cires (carnuba). Les esters de masse moléculaire assez élevée sont utilisés comme agent démoulant externe, alors que ceux qui ont une masse moléculaire plus faible agissent comme lubrifiant interne. Leur inconvénient est leur instabilité à la chaleur et leur effet plastifiant important. Les amides gras sont aussi utilisés, dans cette catégorie on retrouve les oléamides, les érucamides et les bistéaramides. Ils sont utilisés comme démoulant interne mais leur champ d'action est limité à cause de leur faible stabilité thermique.

Certains polymères sont utilisés pour leurs propriétés spécifiques dont leur effet lubrifiant. Ainsi l'ajout de graphite, de nylon en poudre ou de PTFE (teflon™, polytetrafluoroéthylène) est reconnu pour diminuer le coefficient de friction entre la pièce moulée et toute autre surface, particulièrement la filière. D'autres agents démoulants n'entrent pas dans les catégories décrites précédemment : ces agents sont conçus spécialement pour des applications à des températures élevées où les autres agents démoulants ne seraient plus efficaces. Mentionnons juste les polyethers fluorés qui trouvent des applications très techniques [34]. De nombreux distributeurs d'agents démoulants ne spécifient pas le contenu de la formulation, mais précisent que leur produit est à base polymérique mais ne contient pas de silicone, pas d'huile, etc.

1.3.3 Mécanisme de décohésion

Les mécanismes d'adhésion ont été mentionnés auparavant (chapitre 1.2.4). Si on inverse ces arguments, un bon agent démoulant devrait empêcher la pénétration de la résine dans les aspérités de la surface solide, limiter la diffusion, ne pas réagir avec au moins une des deux interfaces, demeurer à l'interface et ainsi ne pouvoir être absorbé par la résine, avoir une tension de surface très faible, avoir le travail thermomécanique de séparation le plus faible possible, avoir peu d'attraction électrostatique, et avoir beaucoup de liaisons faibles à la surface [21, 28, 30].

Des poudres fines telles que le talc empêchent la pénétration de la résine dans les aspérités et la diffusion. Puisque la compatibilité de différents polymères est l'exception plutôt que la règle, de minces couches de polymères peuvent empêcher la diffusion. La faible absorption et le fait d'être chimiquement inerte sont liés à des liens intermoléculaires faibles qui proviennent directement d'une tension de surface et du travail thermomécanique de séparation peu élevés.

Les forces impliquées dans l'interface avec un agent démoulant ne sont pas des liaisons chimiques fortes telles que les liens ioniques, covalents ou métalliques qui ont une énergie de liaison entre 200 et 800 kJ/mol. Les liens présents sont liés à des forces de London-van der Waals avec des énergies de l'ordre de 0.1 à 40 kJ/mol. Les forces de London les plus faibles sont celles que l'on retrouve dans les hydrocarbures aliphatiques et les fluorocarbone. D'ailleurs la tension de surface critique de Zisman est la plus faible pour les molécules contenant les groupes $-CF_3$, $-CF_2-$, $-CH_3$ et CH_2 . Parmi les hydrocarbures, ce sont les cires qui ont le plus de groupes méthyle sur la chaîne moléculaire. Ceci explique pourquoi on les a longtemps utilisées comme agent démoulant externe.

Les agents démoulants internes doivent migrer vers l'interface entre le moule et la pièce. Pour les huiles végétales, puisqu'elles sont incompatibles avec la résine, le démoulant va suinter et ainsi atteindre l'interface. La caractéristique la plus importante qui gère cette migration est la solubilité. Les groupements fonctionnels sont utilisés

pour faire migrer les agents démoulants. Pour que l'additif soit incompatible avec la résine, il faut que son paramètre de solubilité soit de 3.5 à 4 $\text{MPa}^{1/2}$ inférieur à celui de la résine [35]. La solubilité d'un liquide est définie comme la racine carrée de la densité d'énergie cohésive. Les unités sont $(\text{J/m}^3)^{1/2}$, ce qui peut se simplifier en $\text{MPa}^{1/2}$. Pour une résine époxy, le paramètre de solubilité est proche de 22 $\text{MPa}^{1/2}$ [36]. Avec une différence de solubilité plus faible, l'additif ne pourra migrer et ainsi va agir comme lubrifiant interne. Si la solubilité est la même pour l'additif et la résine, l'additif va agir comme plastifiant. Et si la solubilité est supérieure, il va agir comme une inclusion partiellement soluble. En augmentant la température, la viscosité de la résine diminue, ce qui facilite la mobilité du démoulant et ainsi favorise sa migration à la surface. Le tableau 1.2 présente le paramètre de solubilité pour quelques groupements fonctionnels.

Tableau 1.2 Paramètre de solubilité pour quelques groupements fonctionnels [35]

Groupement fonctionnel	$\text{MPa}^{1/2}$
-CH ₂ CH ₃	14.3
-CH ₂ -	16.8
-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ - (embranchement)	18.6
-CH ₂ COOH	26.5
-CH ₂ COCH ₂ -	19.7
-CH ₂ CONH ₂	34.2
-CH ₂ CONH- lien hydrogène	22.5
-CHCl-	19.9

L'explication de la migration des démoulants internes par le paramètre de solubilité ne s'applique pas nécessairement à tous les cas. Le phénomène de migration des démoulants n'est pas entièrement éclairci [37]. Certaines compagnies (Axel) offrent des produits qui vont partiellement réagir avec la résine et le reste va se transformer en vapeur qui aboutit sur la paroi du moule [28].

1.3.4 Revue des études expérimentales

Plusieurs auteurs ont testé les agents démoulants utilisés dans différents procédés de mise en forme des polymères. Parmi ceux-ci on retrouve l'injection des thermoplastiques. Percell [38, 39, 40] a testé les agents démoulants internes utilisés pour l'injection. Parmi les thermoplastiques étudiés, il y a l'ABS, l'acétal, le polybutylène terephthalate, le nylon, le polystyrène, le polyéthylène terephthalate et les polyoléfines tels que le polypropylène, le polyéthylène haute densité et le polyéthylène à basse densité linéaire. Les agents démoulants internes sont utilisés pour l'injection des thermoplastiques à la place d'agents démoulants externes, pour éviter l'étape d'application du démoulant et ainsi augmenter la productivité. Il a conçu un moule pour fabriquer une pièce cylindrique de 50 mm de diamètre, 45 mm de longueur et 4 mm d'épaisseur. La pièce est conçue afin d'avoir une surface de contact maximale entre la résine et le moule. Après l'injection, le plastique refroidit et le rétrécissement du polymère fait serrer la pièce sur la partie interne du moule. En installant un quartz piézo-électrique sur l'éjecteur du moule, Percell peut mesurer la force nécessaire pour

pousser la pièce hors du moule. La force d'éjection diminue avec l'avancée de l'éjecteur. Pour chaque résine, on mesure la force maximale obtenue lors de l'éjection pour au moins 10 injections. Percell a testé plusieurs agents démoulants et plusieurs concentrations de ces derniers pour chaque résine et a mesuré l'effet des agents démoulants internes sur les propriétés mécaniques en faisant des essais de traction et des essais d'impact Izod. Le meilleur agent démoulant varie en fonction de la résine étudiée. La réduction de la force d'éjection est comparable à celle obtenue en utilisant les agents démoulants externes, soit d'environ 50%. Le rajout des agents démoulants internes n'a pas un effet majeur sur les propriétés mécaniques : dans certains cas elles diminuent légèrement, alors que dans d'autres les propriétés sont constantes.

Briscoe et Pansesar [41] ont étudié l'effet des agents démoulants sur l'adhésion du polyuréthane aux surfaces rugueuses. Ils ont étudié deux agents démoulants externes soit une cire et un démoulant à base de silicone. Ils ont fait usiner des plaques d'acier inoxydable avec un excellent fini de surface. Par la suite, ils ont sablé de façon aléatoire avec du papier de grades différents afin d'obtenir des plaques ayant des topographies variées. Les agents démoulants ont été vaporisés sur la surface des plaques pour obtenir des concentrations différentes. Pour mesurer l'adhésion entre le polyuréthane et la surface métallique, ils ont utilisé un essai qui permet d'appliquer de la pression sur la surface inférieure de la résine et de mesurer la hauteur et la largeur de la décohésion (voir la figure 1.8). Avec ces données, ils peuvent calculer l'énergie nécessaire pour produire la décohésion du film de polyuréthane.

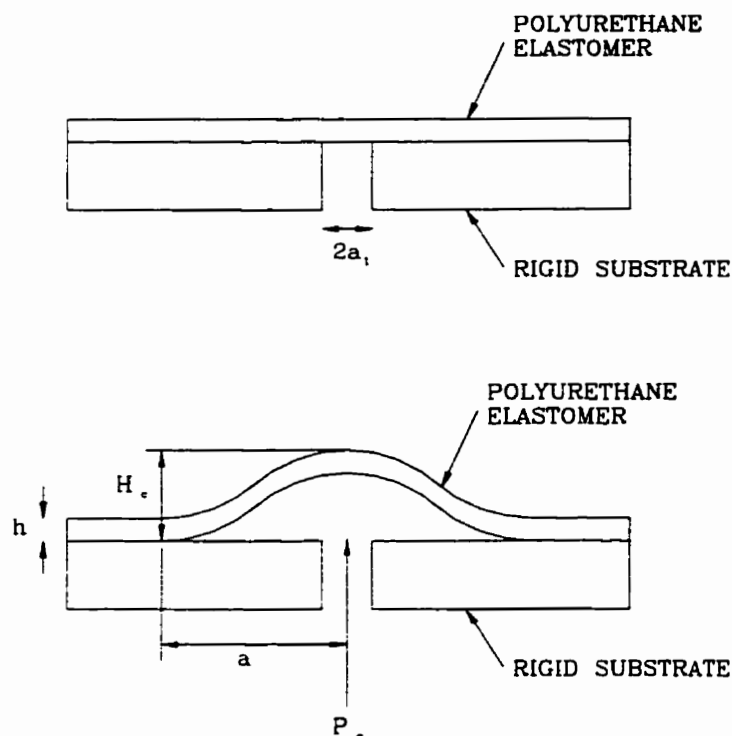


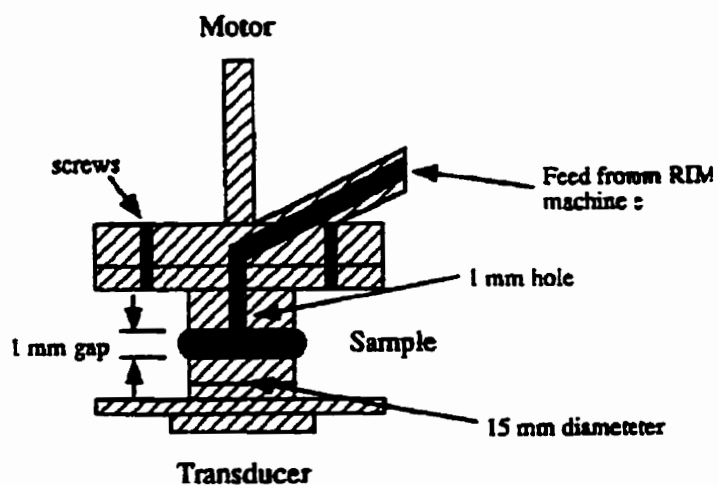
Figure 1.8 Schéma du montage pour calculer l'énergie de décohésion [41].

Les auteurs ont trouvé que l'énergie d'adhésion diminuait avec la rugosité de la surface. Cette tendance est expliquée par le fait que la surface de métal n'est pas bien mouillée par le polyuréthane si la topographie est trop irrégulière. La tendance se maintient lorsqu'on rajoute un agent démoulant entre le polyuréthane et l'acier. Pour des surfaces lisses, augmenter au-delà d'un certain seuil la quantité d'agent vaporisé augmente l'énergie d'adhésion. Pour des rugosités intermédiaires, en augmentant la quantité de démoulant, l'énergie diminue, passe par un minimum pour augmenter avec les concentrations les plus élevées de démoulant. Les deux agents démoulants ont un comportement semblable quoique la valeur de l'énergie d'adhésion pour le silicone soit

1.5 fois plus faible que celle pour la cire. L'augmentation de l'adhésion pour les concentrations élevées de démoulant est expliquée par le fait que l'agent démoulant mouille la plaque métallique peu importe la topographie, ce qui n'est pas le cas du polyuréthane seul, ainsi créant une interface polyuréthane/agent démoulant/acier. Les résultats de Briscoe et Panesar confirment ce que certains auteurs (Axel [24, 28]) affirmaient : en augmentant la quantité d'agent de démoulant, on ne diminue pas nécessairement la résistance de l'interface entre une résine et une filière de pultrusion.

Willkomm et al. [42] ont conçu deux montages pour pouvoir mesurer les forces nécessaires pour démouler une résine polyurée moulée par RIM ("reaction injection molding"). Le premier essai consiste à mouler la résine entre les plateaux d'un rhéomètre rotatif et, après le moulage, à faire osciller les plateaux en augmentant l'amplitude d'oscillation. Les données enregistrées sur un ordinateur sont la déformation induite et le couple généré. Le deuxième montage est un moule cylindrique dont la surface est rugueuse. Avant l'injection de la résine, une barre d'acier est insérée au centre du moule. Après le moulage, on effectue un essai de traction sur la barre. La valeur enregistrée est la résistance ultime en cisaillement de l'interface barre/résine. Les deux montages utilisés lors des expériences sont représentés à la figure 1.9. L'agent démoulant étudié est du stéarate de zinc à une concentration variant de 0% à un maximum de 2%. Après les essais initiaux sur les deux montages, le deuxième a été retenu pour le reste des expériences, compte tenu de sa simplicité et du fait qu'il modélise plus fidèlement le procédé de RIM.

a)



b)

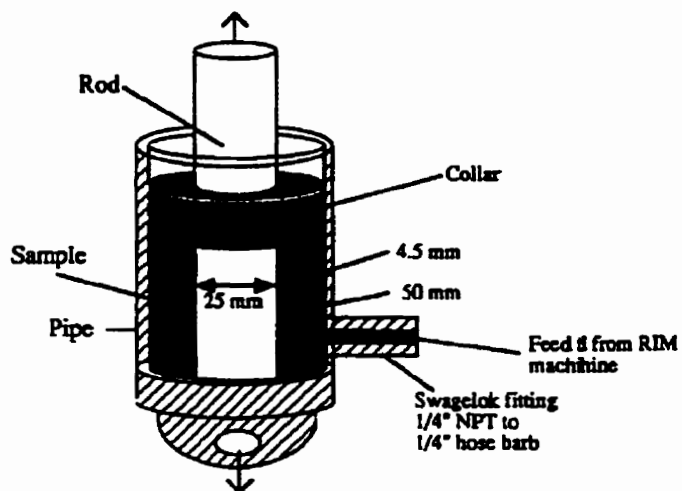


Figure 1.9 Montages utilisés par Wilkomm et al.,
a) rhéomètre rotatif, b) moule cylindrique [42].

En augmentant le temps de moulage, les auteurs ont constaté une baisse de la force de démoulage, démontrant qu'il existe un laps de temps nécessaire pour permettre

au stéarate de zinc de migrer et de se déposer sur la surface. La force de démoulage est élevée pour les premiers moulages, mais elle diminue rapidement pour se stabiliser. Les auteurs n'ont constaté aucune différence entre le comportement de la force de démoulage pour une concentration de 0.5% et 2% de stéarate. La concentration de 0.1% de démoulant ne semble pas suffisante pour avoir un dépôt sur les parois et ainsi influencer la force de démoulage. Les auteurs constatent que la température de moulage a un effet important sur la force de démoulage, mais ils ne font aucun lien avec la migration des agents démoulants. Ainsi, la température de moulage a un effet sur la migration puisque pour le moulage à température plus élevée, la force de démoulage est la plus faible et celle-ci se stabilise plus rapidement qu'aux températures inférieures.

1.4 Modélisation de la force de traction dans une pultrudeuse

La force de traction dans une pultrudeuse est un paramètre important qui indique la qualité du produit en phase de fabrication. Une force trop faible crée de l'instabilité et donne un produit qui a des propriétés mécaniques mauvaises. Une force trop élevée peut provoquer la rupture de la ligne si la situation n'est pas corrigée.

Une des premières études sur les paramètres influençant la pultrusion est celle de Price et Cupschalk [42] qui ont utilisé une machine de traction universelle pour tirer de pré-imprégnés graphite/époxy à travers une filière chauffée. La filière installée sur la machine de traction ayant une longueur totale de seulement 2 po., les vitesses de traction

étaient réduites pour assurer une bonne réticulation de la matrice. Le montage avec la filière est illustré à la figure 1.10.

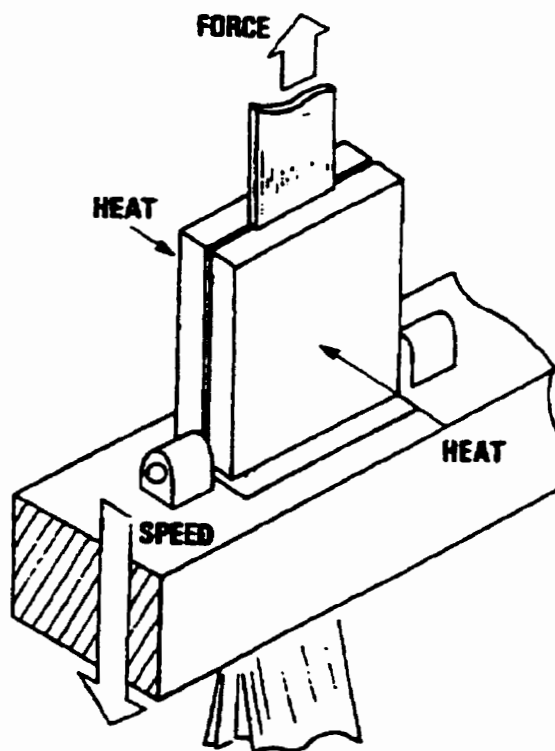


Figure 1.10 Filière utilisée sur la machine de traction [42].

Malgré les limitations du montage expérimental, les auteurs ont été les premiers à présenter un modèle de la force de traction dans une pultrudeuse. Leur modèle tient compte des forces de compaction, du cisaillement visqueux, et du frottement dû à l'expansion thermique. Ils ont trouvé qu'une augmentation linéaire du taux de fibres augmentait de façon exponentielle la force de traction. Ils ont aussi constaté que la vitesse de traction qui donnait les forces de traction les plus élevées, produisait les profilés qui avaient les meilleures propriétés.

Sumerak et Martin [43] présentent les variables qui ont une influence sur le procédé de pultrusion : la température, la viscosité de la résine, la pression appliquée. La description de ces variables et leur effet est fait de façon purement descriptive. Les auteurs proposent quand même un modèle de la force de traction qui comprend le cisaillement visqueux, la force de friction due à l'expansion thermique de la résine qu'ils décrivent comme étant le frottement dans la région du point de gel et la force de frottement entre la filière et le profilé qui subit un retrait volumique.

Bibbo [44] est également un des premiers à modéliser la force, il considère une filière qui a une géométrie très particulière par le fait que la hauteur diminue de façon constante. La géométrie de cette filière est illustrée à la figure 1.11.

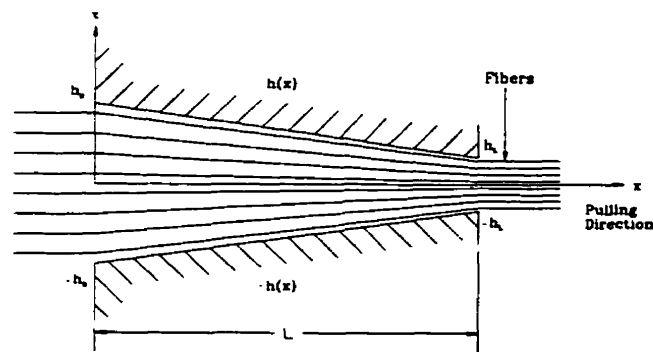


Figure 1.11 Filière utilisée par Bibbo [44] pour modéliser les forces de traction.

Son modèle considère les forces de friction, la force de cisaillement visqueux, et les forces dues au reflux de résine. Il mentionne que pour des pultrudés ayant une haute teneur en fibres (taux typiquement utilisé en industrie), la composante due à la force de friction est dominante. Un modèle de compaction des fibres est utilisé pour décrire la

pression et ainsi les forces de friction. Un des points majeurs limitant le modèle est le fait qu'il n'est pas couplé avec un modèle pour faire modifier la viscosité de la résine.

Bryan et al. [45] ont par la suite étudié l'effet des agents démoulants internes sur la force de traction nécessaire pour pultruder une résine vinyle ester. Ils ont essayé treize démoulants internes différents, mais six donnaient un fini de surface insatisfaisant ou il était impossible de pultruder parce que le profilé bloquait dans la filière. La concentration d'agent démoulant interne utilisée était de 1 phr. La résistance ultime en flexion a été mesurée pour les profilés pultrudés. Les deux meilleurs démoulants ont été testés à 0.5 phr et la force de traction et la résistance ultime en flexion n'ont presque pas changé. Par la suite, les chercheurs ont fixé l'agent démoulant à 1 phr et ont varié la teneur en fibre de verre, en résine et en charge ainsi que la vitesse de traction. La teneur en résine est le paramètre qui influence le plus la force de traction : la force augmente lorsqu'on diminue la quantité de résine. Ce qui est prévisible puisque la quantité de démoulant interne est proportionnelle à la quantité de résine et que les charges et les fibres ne subissent aucun retrait lors de la cuisson. Les résultats sont présentés sur des graphiques de surface, où les courbes de force de traction constante sont représentées. Les trois vitesses de traction testées sont de 9, 18 et 27 po/min.

Batch [46, 47] est le premier à présenter un modèle numérique complet comprenant des équations pour le transfert de chaleur, la réaction de réticulation de la résine et la force de traction dans la filière de la pultrudeuse. Le modèle de transfert de

chaleur est simplifié en considérant une géométrie circulaire, en ne tenant pas compte de l'effet de la pression sur la cinétique de réaction et en négligeant la dilatation thermique des fibres. Le modèle pour la force de traction prend en considération la force de compaction, le cisaillement visqueux, la force de frottement. La force de compaction est une force qui agit perpendiculairement à la paroi et intervient dans la force de traction uniquement à l'entrée de la filière où la paroi est chanfreinée. Le cisaillement visqueux est la force qui provient du cisaillement de la mince couche de résine entre les fibres et la paroi de la filière. La valeur de cette force dépend de l'épaisseur de la couche de résine et de la viscosité de cette dernière. La force de cisaillement s'applique de l'entrée de la filière jusqu'au point de gel. La force de friction dépend du coefficient de friction, lui-même variant en fonction de la température, du taux de cuisson, de la vitesse de traction, et des forces perpendiculaires à la paroi dues à l'expansion thermique. La force due au cheminement des fibres à travers les guides et dans le bain de résine est mentionnée par l'auteur mais ce dernier la néglige dans son modèle. Batch considère également que le retrait de la résine sera suffisant pour qu'il y ait décohésion complète entre la paroi de la filière et le profilé pultrudé, annulant ainsi la force de frottement sur la dernière partie de la filière. Ceci s'applique seulement si le retrait du profilé est supérieur à l'expansion thermique de celui-ci, ce qui n'est pas toujours le cas particulièrement pour des pultrudés qui ont un taux de renfort et de charge élevé et une résine avec un faible retrait (époxy). Les équations sont développées pour un profilé circulaire. Batch conclut que pour pouvoir

appliquer le modèle, il faut trouver des valeurs pour le coefficient de friction en fonction de la température, du degré de cuisson et de la vitesse de traction.

Lackey [48] a développé un modèle mathématique qui permet de prédire la force de traction en fonction de cinq paramètres indépendants : les températures de l'entrée, de la section centrale et de la sortie de la filière ainsi que le taux de fibres et la vitesse de traction. Les résines pultrudées sont deux résines époxy spécialement conçues pour la pultrusion et le renfort utilisé est des fibres de carbone. Pour étudier l'effet des paramètres, l'équation mathématique tient compte de l'interaction entre les différents paramètres, l'équation générale est :

$$F = b_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1.1)$$

où F est la force de traction, b_0 est la valeur de la force lorsque tous les paramètres sont nuls, X_i est un des paramètres étudiés et β_i est son coefficient associé. Pour couvrir le spectre de tous les différents ajustements de paramètres, 32 expériences ont été effectuées pour chaque formulation de résine. Pour les deux formulations, les termes d'interaction sont élevés. Pour la formulation Shell EPON 9310/9340/537 les termes régissant le taux de fibres et la température sont élevés. Ainsi une augmentation de la température de la filière et du taux de renfort va donner une force de traction plus élevée. Par contre pour la formulation Shell EPON 9420/9470/537, une augmentation du taux de fibres et de la température de la dernière zone de la filière diminue la force de traction mesurée. Ce qui montre que les caractéristiques de la résine peuvent avoir un impact significatif sur la force de traction nécessaire pour la pultruder. Une autre série de

trente-deux expériences a été faite en doublant la viscosité initiale de la résine. La variation de la viscosité n'a pas un effet significatif sur la force de traction nécessaire pour pultruder la résine époxy EPON 9420. Des essais de flexion 4 points ont été effectués sur les profilés pultrudés avec la résine EPON 9310. Il s'avère que la variation de la force de traction nécessaire pour pultruder le profilé n'a pas d'effet sur les propriétés mécaniques en flexion. La variation de la force de traction était toutefois limitée et des forces de traction très élevées ou très faibles influent sur les propriétés mécaniques.

Howard [49] a étudié les paramètres qui modifient la force de traction lors de la pultrusion de résines méthacrylates. Les résines méthacrylates sont utilisées pour leur résistance au feu et leur faible toxicité lors de la combustion. Howard a entre autres étudié l'effet des charges sur la force de traction. Les charges utilisées dans l'étude étaient de l'alumine hydratée. Pour mesurer la force de traction, Howard a installé un capteur de force directement sur la filière de la pultrudeuse. Il a trouvé qu'avec la formulation de résine fixée (résine, accélérateur et démoulant), la force de traction variait avec la vitesse de traction, le taux de fibres, le taux de charges et leur taille. La viscosité originale de la résine a peu d'effet sur la force de traction nécessaire pour pultruder le profilé mais les formulations contenant les particules les plus grosses nécessitent des forces de traction supérieures. Il explique ce phénomène par le fait que l'espace entre les fibres n'est que de quelques microns, donc de l'ordre de grandeur des charges, et qu'il faut fournir plus de travail pour chasser les grosses particules entre les

fibres. Pour pultruder des profilés ayant un taux de renfort élevé, il faut utiliser les charges les plus petites possibles, sinon les forces de traction deviennent excessives et dépassent rapidement la capacité du mécanisme de traction. Pour obtenir un profilé qui a un fini de surface adéquat, il faut que la force de traction dépasse un minimum. Ainsi pour pultruder des profilés avec un taux de renfort relativement faible (autour de 48%), les charges rajoutées à la formulation doivent être assez grosses (8 μ m et plus).

Sumerak [50] a présenté une méthode pour étudier la pression à l'intérieur de la filière et la force de traction pour un profilé rectangulaire en utilisant des capteurs de pression installés à l'intérieur de la filière et une cellule de charge montée directement sur la filière. Une résine polyester isophthalique a été utilisée pour l'étude. Sumerak a évalué l'effet du taux de renfort, la vitesse de traction et le retrait volumique sur la pression interne de la filière et leur effet sur la force de traction. Il obtient un profil de pression dans la filière en utilisant seulement trois capteurs, ce qui ne permet pas de voir de variations rapides de la pression. La pression mesurée est plus grande que 100 psi, ce qui est relativement élevé comparé à d'autres procédés comme le RTM ("Resin Transfer Molding"). Le profil de pression est obtenu pour la résine non catalysée, avec le profilé qui est tiré dans une filière non chauffée et il remarque que la pression est élevée à l'entrée et diminue au fur et à mesure que le profilé avance dans la filière. Le même essai est effectué avec la filière chauffée où la résine non catalysée ne réticule pas lors de son passage dans la filière. La pression est plus élevée que dans le premier cas, ce qui peut être attribué à la dilatation thermique de la résine. Malgré l'augmentation de la

pression, la force de traction diminue, Sumerak suggère qu'il existe différents coefficients de friction entre la filière et le pultrudé en fonction de la température. Mais une autre explication possible est que le démoulant interne utilisé dans la formulation n'a pu agir lorsque la filière n'était pas chauffée et qu'avec la température plus élevée, celui-ci a réussi à migrer jusqu'à l'interface filière/pultrudé et ainsi modifier le coefficient de friction. Par la suite, des essais ont été effectués sur des formulations de résines contenant le catalyseur. Les forces de traction mesurées étaient plus grandes que précédemment, ce qui montre que la portion où la résine atteint son point de gel contribue beaucoup à la force de traction. En augmentant la vitesse de traction, la zone de cisaillement visqueux augmente ainsi que la zone où la résine passe d'un liquide à un gel, ce qui explique l'augmentation de la force de traction avec la vitesse de traction du profilé. Sumerak mentionne également que, pour les résines qui ont un faible retrait volumique, le profilé est toujours en contact avec la surface de la filière après le point de gel, ce qui contribue à faire augmenter la force de traction, un aspect souvent négligé dans les modèles développés.

Sumerak [51] mentionne que dans les profilés pultrudés industriellement, le retrait de la résine ne provoque pas nécessairement une diminution de la force de traction. Il donne plusieurs exemples où le retrait augmente les forces de frottement, particulièrement dans les profilés ayant une section creuse. Le retrait augmente la force normale à la section centrale de la filière, accroissant ainsi la force de traction. La

figure 1.12 représente différents profilés pultrudés ainsi que l'effet du retrait sur l'augmentation de la force normale à la paroi de la filière indiquée par le tracé foncé.

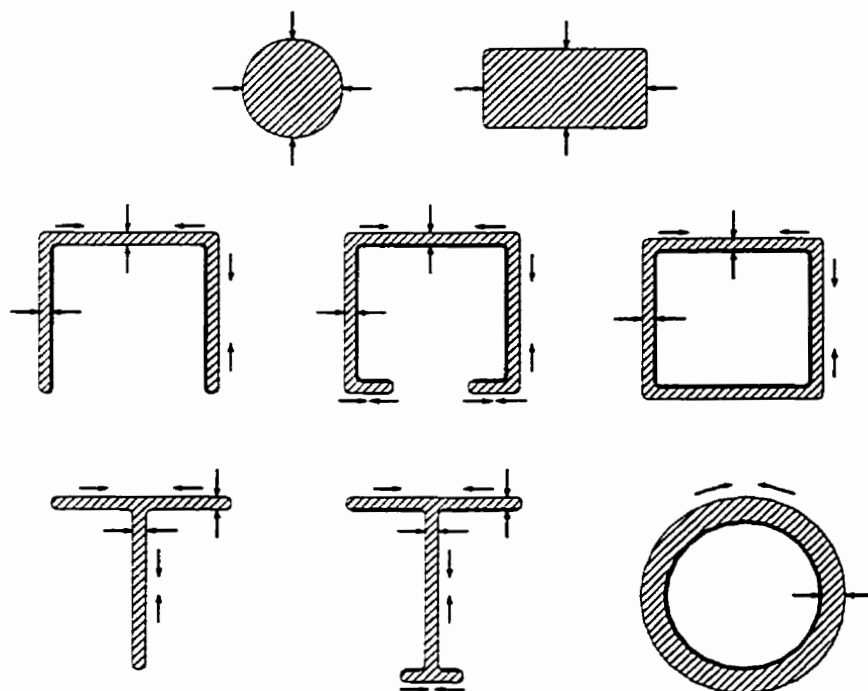


Figure 1.12 Retrait de quelques profilés pultrudés [51].

De plus, les pultrudés commerciaux ne contiennent pas seulement que des renforts unidirectionnels, mais également des mats et des tissus de surface. Ces renforts ont des caractéristiques bien différentes de celles des fibres unidirectionnelles. Alors que les fibres ont une bonne mobilité, les tissus ne peuvent bouger aussi facilement, ce qui crée des concentrations de pression locales dues au taux de fibres supérieur, augmentant ainsi la force de friction. Sumerak a essayé de séparer les composantes de la force de traction en coupant tous les renforts en même temps et en analysant la courbe de la force de traction en fonction de l'avancée du bout des renforts. Contrairement à ce

qui était attendu, la force de traction augmente avec l'avancée des fibres, ce qui est expliqué par le fait que la réduction de la tension des fibres provoque une augmentation de la quantité de résine accumulée entre les fibres et cette résine doit être chassée à l'entrée de la filière. Une fois l'extrémité coupée dans la filière, la force de traction qui théoriquement devait graduellement diminuer, a montré un comportement différent : elle est demeurée constante pour augmenter et finalement diminuer jusqu'à la sortie de la filière. Ce phénomène peut être expliqué par le désalignement des fibres. Le point où l'auteur a mesuré le pic exothermique est l'endroit où la force de traction était maximale, confirmant que les phénomènes d'expansion thermique et d'adhésion du gel sont les phénomènes prédominants contribuant à la force de traction. La force est demeurée positive jusqu'à la sortie des fibres de la filière même si la réticulation est complétée, ce qui confirme qu'il faut tenir compte du phénomène de friction jusqu'à la sortie de la filière.

Moschiar et al. [52, 53] ont développé un modèle mathématique de la pultrusion en se basant sur le modèle de Batch [46, 47] mais en modifiant le modèle de la cinétique de cuisson et celui de la pression appliquée. Leur modèle comprend un modèle de transfert thermique, un modèle pour la pression induite et un modèle de la force de traction. Le modèle de la force de traction ne tient compte que du cisaillement visqueux et de la force de frottement, qui sont les deux termes principaux dans la force de traction. Pour le cisaillement, ils prennent une équation de la viscosité qui est fonction de la température et du taux de cuisson de la résine. L'épaisseur entre les fibres et la paroi de

la filière est évaluée en supposant une distance constante entre les fibres lorsque celles-ci sont disposées de façon hexagonale. La force de friction se base sur leur modèle de pression pour trouver la force normale à la paroi. Les résultats ont été comparés aux valeurs obtenues par Sumerak [50] pour la pultrusion d'un profilé verre/polyester. Le modèle de pression se compare bien aux données présentées par Sumerak. Le problème est que Sumerak n'a que trois points pour la pression et plusieurs auteurs [54] ont fait part de profils de pression irréguliers. Pour la pultrusion de carbone/époxy les résultats ont été comparés à ceux obtenus par Hunter [6] et les résultats concordent bien avec le modèle proposé. Les auteurs ont trouvé que la friction entre le profilé et la filière était la composante prédominante dans la force de traction.

Åström et Pipes [55, 56] ont présenté un modèle pour la pultrusion des résines thermoplastiques. La pultrusion des thermoplastiques se fait en tirant des pré-imprégnés à travers deux filières : la première est chauffante ce qui permet de faire fondre le plastique et la deuxième refroidit et donne au profilé sa forme finale. Bien que le procédé de pultrusion des thermoplastiques soit différent de celui des thermodurcissables, les termes utilisés pour caractériser la force de traction sont les mêmes. Ainsi on retrouve le cisaillement visqueux, la force de compaction et la force de friction. L'importance de chaque terme est très différente comparativement aux thermodurcissables : ainsi la force de compaction est la force la plus importante et la force de friction la plus faible, ce qui est exactement l'opposé des thermodurcissables. Pour le calcul du cisaillement visqueux, les auteurs prennent pour hauteur du film entre

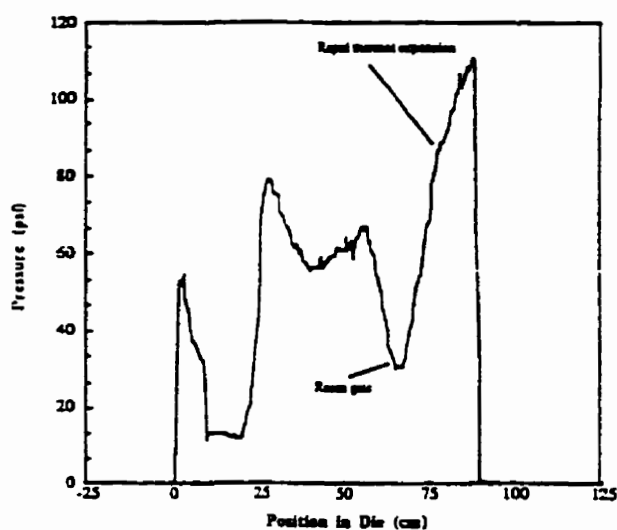
la paroi et les fibres, la distance moyenne entre les fibres pour un arrangement carré ou triangulaire. Les résultats du modèle ont été comparés à ceux obtenus en pultrudant des pré-imprégnés de polypropylène/verre et de PEEK/carbone et les résultats démontrent que les modèles sont assez précis et qu'ils sont fondamentalement corrects.

Nolet et Fanucci [54] ont développé un capteur de pression qui peut s'insérer dans la filière comme un thermocouple. Avec ce capteur, il a mesuré les pressions lors de la pultrusion de résines époxy, phénoliques et polyester. La résine polyester qui est la plus facile à pultruder présente un profil de pression très régulier avec un maximum qui se situe à l'endroit où la résine atteint son point de gel. Les courbes obtenues pour la pultrusion de l'époxy et de la résine phénolique sont irrégulières. La figure 1.13 représente les courbes de pression obtenues pour les résines phénoliques et celle pour le polyester.

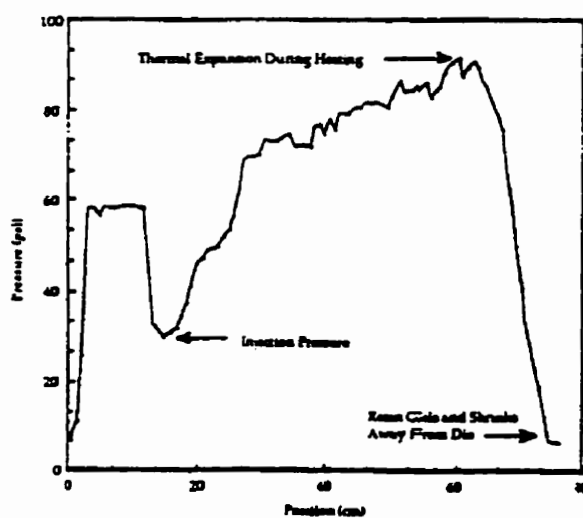
Pour l'époxy, la pression est toujours élevée, ceci expliquant en partie pourquoi la force de traction nécessaire à pultruder une résine époxy est supérieure à celle des autres résines thermodurcissables. La résine phénolique a une nette baisse de pression avant son point de gel. La pression étant la plus faible pour le point de gel explique qu'il est difficile d'obtenir des pièces avec des propriétés mécaniques satisfaisantes et avec des finis de surface adéquats. Cette technique de mesure de la pression permet de voir la variation de la pression avec l'avancée du profilé, mais ne peut détecter des augmentations de pressions locales et transitoires tel qu'aperçu lors de la pultrusion de

profilés contenant des mats et des voiles de surface. En faisant passer trois capteurs l'un après l'autre, les auteurs ont tout de même pu mesurer l'effet de l'adhésion de la résine époxy à la surface de la filière qui a pour effet de réduire la dimension de la filière et ainsi augmenter la pression et la force de traction.

a)



b)



Figures 1.13 Courbes de pression obtenues lors de la pultrusion de résines phénoliques (a) et de résines polyesters (b) [54].

Tel que décrit dans les études citées précédemment, il y a plusieurs facteurs qui modifient la force de traction mesurée, quelle que soit la formulation de résine pultrudée. On peut mentionner la vitesse de traction, le taux de renfort, le taux de charge et la taille des charges, l'efficacité et la concentration de l'agent démoulant et la cinétique de la réaction. Il y a d'autres facteurs qui sont plus spécifiques au type de résine pultrudé et à la géométrie de profilé, par exemple le retrait volumique, le type de renfort ainsi que la facilité de mise en forme et la fréquence de défauts. Tous ces facteurs contribuent à la force de traction et il faut un modèle très complexe pour prédire les forces de traction pour un profilé autre qu'une tige circulaire ou rectangulaire avec des renforts unidirectionnels. Les agents démoulants peuvent influencer plusieurs paramètres des modèles déjà existants, que ce soit les coefficients de friction entre le pultrudé et la filière ou la viscosité de la résine. Ils peuvent aussi changer les conditions de l'écoulement de la résine en modifiant la condition de la vitesse nulle à la surface de la filière.

1.5 Comportement mécanique des composites

Les matériaux composites étant fortement anisotropes, leurs propriétés mécaniques ne se calculent pas de la même manière que celles des métaux. Ainsi dans ce paragraphe, nous allons développer le calcul des propriétés d'un pli à partir de ses constituants ou la micromécanique, la théorie des stratifiés et le critère quadratique de rupture du stratifié.

1.5.1 La micromécanique des composites

Il est possible d'évaluer le comportement mécanique d'un pli individuel dit monocouche à partir des propriétés mécaniques de ses constituants : la résine et le renfort. Nous pouvons donc évaluer le module longitudinal, le module transverse, le coefficient de Poisson principal, le module de cisaillement, la résistance ultime longitudinale et celle dans la direction transverse.

1.5.1.1 Le module longitudinal

La charge appliquée dans la direction longitudinale est répartie entre la fibre et la matrice. La déformation de chaque composante est égale à la déformation du composite. Puisque chaque composante obéit à la loi de Hooke, la contrainte est proportionnelle à la déformation. L'aire occupée par chaque constituant est proportionnelle à la concentration volumique de celui-ci. Ainsi on obtient le module longitudinal par l'équation 1.2 couramment appelée loi des mélanges.

$$E_x = v_f E_f + v_m E_m = v_f E_f + (1 - v_f) E_m \quad (1.2)$$

Où E_x est le module longitudinal du composite, E_f et E_m sont respectivement le module de la fibre et de la matrice, v_f et v_m sont les taux volumiques de la fibre et de la matrice.

1.5.1.2 Le module transverse

La déformation dans la direction transverse est répartie entre la matrice et les fibres. La contrainte transverse est identique dans les fibres et la matrice dans le cas où les deux composantes sont considérées comme des ressorts alignés en série. Puisque l'arrangement spatial n'est pas un alignement parfait (une dimension) mais une disposition spatiale avec les fibres occupant les coins d'un carré ou d'un losange, la contrainte moyenne dans la matrice est inférieure à la contrainte moyenne dans la fibre. Les deux contraintes sont reliées par un facteur η_y prenant la valeur de 0.5 pour les calculs. Un demi est la valeur qui permet d'approcher le plus les points expérimentaux. On obtient l'équation 1.3 qui permet de calculer le module transverse du composite.

$$\bar{\sigma}_{my} = \eta_y \bar{\sigma}_{fy}, \quad 0 < \eta_y \leq 1 \quad (1.3)$$

$$\frac{1}{E_y} = \frac{1}{v_f + \eta_y v_m} \left(v_f \frac{1}{E_f} + \eta_y v_m \frac{1}{E_m} \right)$$

Où $\bar{\sigma}_{my}$ et $\bar{\sigma}_{fy}$ sont les contraintes moyennes dans la matrice et les fibres. E_y est le module transverse du composite, E_f et E_m sont les modules élastiques des fibres et de la matrice. v_f et v_m sont les fractions volumiques des fibres et de la matrice.

1.5.1.3 Le module de cisaillement

Le module de cisaillement se calcule de la même façon que le module transverse et la disposition géométrique des fibres a le même effet sur la contrainte moyenne dans la fibre et sur celle dans la matrice. Ainsi lorsque le rapport η_s prend la valeur 0.5, la courbe obtenue approche bien des données expérimentales. Le module de cisaillement du composite se calcule grâce à l'équation suivante.

$$\bar{\sigma}_{ms} = \eta_s \bar{\sigma}_{fs}, \quad 0 < \eta_s \leq 1 \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{E_s} = \frac{1}{v_f + \eta_s v_m} \left(v_f \frac{1}{G_f} + \eta_s v_m \frac{1}{G_m} \right)$$

Où $\bar{\sigma}_{ms}$ et $\bar{\sigma}_{fs}$ sont les contraintes moyennes de cisaillement dans la matrice et les fibres. E_s est le module de cisaillement du composite, G_f et G_m sont les modules de cisaillement des fibres et de la matrice qui peuvent être calculés par la relation

$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$ (ν est le coefficient de Poisson du matériau). v_f et v_m sont les fractions volumiques des fibres et de la matrice.

1.5.1.4 Le coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson du composite se calcule de la même façon que le module longitudinal du composite. Ainsi on obtient l'équation 1.5 où ν_x est le

coefficient de Poisson principal du composite, ν_f et ν_m sont les coefficients des fibres et de la matrice.

$$\nu_x = \nu_f \nu_f + \nu_m \nu_m \quad (1.5)$$

1.5.1.5 La résistance ultime longitudinale

La résistance ultime longitudinale est la somme des contributions de la matrice et des fibres. Ainsi si la dispersion de la résistance ultime des fibres n'est pas trop élevée et si la déformation maximale de la matrice est supérieure à celle des fibres, on peut calculer la résistance ultime du composite grâce à l'équation 1.6.

$$X = (\nu_f + \nu_m E_f / E_m) X_f \quad (1.6)$$

Dans l'équation 1.6, X est la résistance ultime du composite, X_f la résistance ultime des fibres, E_f et E_m le module des fibres et de la matrice, ν_f et ν_m est le taux volumique de fibre et de matrice.

1.5.1.6 La résistance ultime transverse

La résistance ultime transverse est inférieure à la résistance ultime de la matrice puisque la différence de rigidité entre les fibres et la matrice provoque des concentrations de contrainte au voisinage des fibres. L'équation 1.7 propose un facteur de réduction de la résistance ultime transverse (K_σ) qui tient compte du rapport de rigidité entre les fibres et la matrice.

$$Y = \frac{\sigma_{mu}}{K_\sigma} \quad (1.7)$$

$$K_\sigma = \frac{1 - \nu_f [1 - (E_m / E_f)]}{1 - (4\nu_f / \pi)^{1/2} [1 - (E_m / E_f)]}$$

Y est la résistance ultime transverse en tension du composite, σ_{mu} est la contrainte ultime de la matrice. Les autres termes ont déjà été définis préalablement.

1.5.2 La théorie des stratifiés

Une fois les propriétés d'une couche calculées, nous pouvons déterminer les propriétés mécaniques du stratifié. La loi de Hooke pour la monocouche peut être écrite par l'équation 1.8.

$$\begin{aligned} \sigma_i &= Q_{ij} \varepsilon_j \quad i, j = x, y, s \\ \text{ou} \\ \varepsilon_i &= S_{ij} \sigma_j \quad i, j = x, y, s \end{aligned} \quad (1.8)$$

Q_{ij} et S_{ij} sont respectivement les matrices de rigidité et de souplesse, et elles sont définies par les équations suivantes :

$$Q_{ij} = \begin{bmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & 0 \\ Q_{xy} & Q_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{ss} \end{bmatrix} \quad S_{ij} = \begin{bmatrix} S_{xx} & S_{sy} & 0 \\ S_{sy} & S_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & S_{ss} \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

avec

$$\begin{aligned}
 Q_{xx} &= mE_x & S_{xx} &= \frac{1}{E_x} \\
 Q_{xy} &= mv_x E_y & S_{xy} &= -\frac{v_x}{E_x} \\
 Q_{yy} &= mE_y & S_{yy} &= \frac{1}{E_y} \\
 Q_{ss} &= E_s & S_{ss} &= \frac{1}{E_s} \\
 m &= \frac{1}{1 - v_x v_y}
 \end{aligned}$$

v_y est le coefficient de Poisson secondaire, et puisque le matériau est symétrique, celui-ci

peut être calculé par $v_y = v_x \frac{E_y}{E_x}$.

Lorsque les axes du pli et ceux du stratifié ne correspondent pas, une nouvelle matrice de rigidité ou de souplesse peut être calculée en multipliant la matrice de rigidité par une matrice de transformation [1, 57]. Les forces résultantes dans la direction du matériau ou du chargement N_i et les moments résultants M_i sont définis par :

$$N_i = \int \sigma_i \cdot dz \quad (1.10)$$

$$M_i = \int \sigma_i \cdot z \cdot dz \quad (1.11)$$

où $i = 1,2,6$ représente la direction de chargement. La figure 1.14 représente un stratifié avec le système d'axes du matériau (1,2,6) et celui du pli supérieur (x,y,s).

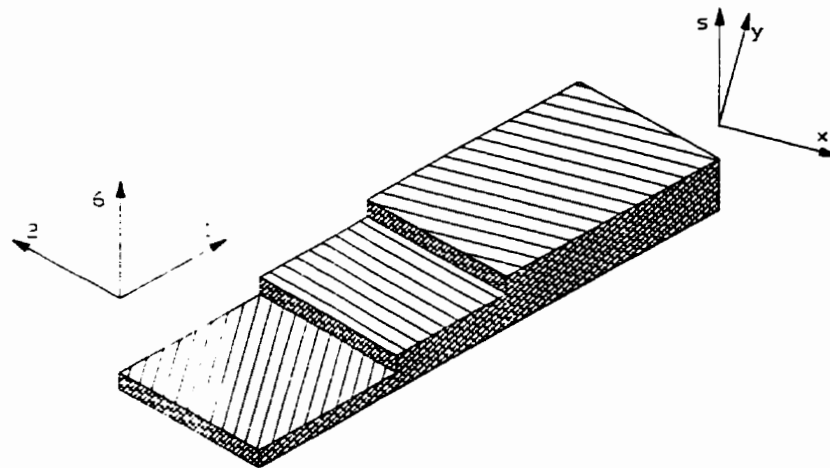


Figure 1.14 Schéma d'un stratifié avec ses axes de chargement et ceux associés au pli supérieur.

La théorie des stratifiés permet de calculer les contraintes et les déformations dans un multicouche. Cette théorie suppose quatre hypothèses :

- 1- la largeur du stratifié est de loin supérieure à son épaisseur ;
- 2- les monocouches sont parfaitement liées les unes aux autres ;
- 3- les déformations varient de façon linéaire à travers l'épaisseur du stratifié ;
- 4- le comportement du stratifié est linéaire jusqu'à la rupture.

Le plan moyen d'un stratifié contient les axes 1,2 et l'axe 6 définit l'épaisseur du stratifié avec z comme variable. L'épaisseur totale du laminé est h , l'épaisseur de chaque pli est notée t_i , la distance entre le plan moyen et le dessous du pli est notée h_j . La distribution des déformations dans le système de chargement respectant la troisième hypothèse est donnée par l'équation 1.12

$$\varepsilon_i(z) = \varepsilon_i^0 + z \cdot k_i \quad (1.12)$$

où k_i est la courbure du stratifié dans la direction i et ϵ_i^0 est la déformation au plan moyen dans la direction i . La figure 1.15 illustre la géométrie du stratifié avec les données nécessaires au calcul.

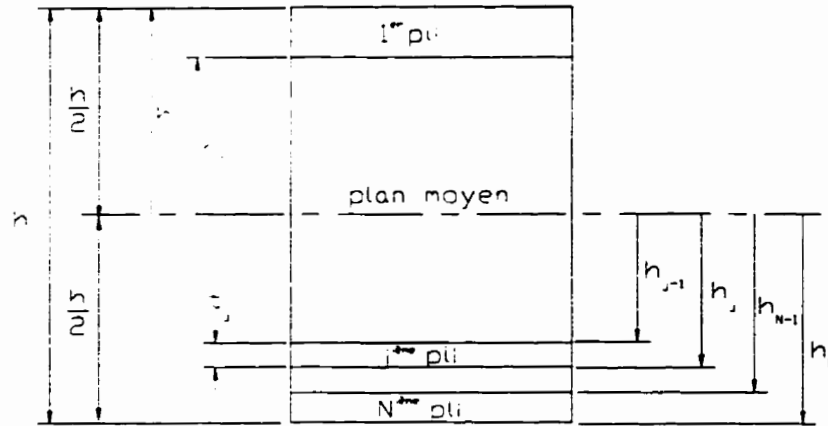


Figure 1.15 Géométrie du stratifié.

Si l'équation 1.12 est utilisée pour remplacer les termes de contrainte dans les équations 1.10 et 1.11 on obtient :

$$N_i = \int \bar{Q}_{ij} \epsilon_j^0 dz + \int \bar{Q}_{ij} k_j z dz \quad (1.13)$$

$$M_i = \int \bar{Q}_{ij} z dz + \int \bar{Q}_{ij} z^2 dz \quad (1.14)$$

où \bar{Q}_{ij} sont les éléments de la matrice de rigidité de chaque pli. Ces équations peuvent également être réécrites

$$N_i = A_{ij} \epsilon_j^0 + B_{ij} k_j \quad (1.15)$$

$$M_i = B_{ij} \epsilon_j^0 + D_{ij} k_j \quad (1.16)$$

Les six équations décrites par les équations 1.15 et 1.16 sont les relations contraintes-déformation pour un stratifié peu importe la séquence d'empilement. Les matrices de rigidité [A] de couplage [B] et de flexion [D] peuvent être exprimées par :

$$A_{ij} = \sum_{t=1}^N (\bar{Q}_{ij})_t (h_t - h_{t-1}) \quad (1.17)$$

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{t=1}^N (\bar{Q}_{ij})_t (h_t^2 - h_{t-1}^2) \quad (1.18)$$

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{t=1}^N (\bar{Q}_{ij})_t (h_t^3 - h_{t-1}^3) \quad (1.19)$$

où: $(\bar{Q}_{ij})_t$ est l'élément de la matrice de rigidité du $t^{\text{ième}}$ pli ;

N est le nombre total de plis dans le stratifié ;

h_{t-1} est la distance du plan moyen jusqu'au dessus du $t^{\text{ième}}$ pli ;

h_t est la distance du plan moyen jusqu'au dessous du $t^{\text{ième}}$ pli, tel qu'illustré à la figure 1.15.

1.5.3 Le critère de rupture des stratifiés

Plusieurs critères existent pour prédire la rupture du stratifié. Citons simplement le critère de la contrainte maximale, celui de la déformation maximale qui prédisent la rupture et le mode de rupture du stratifié. Un autre critère utilisé est le critère de Tsai-Hill [1], qui est plus précis que les critères précédents, mais qui ne prévoit pas le mode de rupture.

Le dernier critère est celui de Tsai-Wu [57] qui tient compte d'une interaction quadratique entre les contraintes ultimes. Ce critère est le plus précis et il est donné par l'équation suivante

$$F_{ij} \cdot \sigma_i \cdot \sigma_j + F_i \cdot \sigma_i = 1 \quad i, j = \{x, y, s\} \quad (1.20)$$

où $F_{xx} = \frac{1}{XX'}$, $F_x = \frac{1}{X} - \frac{1}{X'}$, $F_{yy} = \frac{1}{YY'}$, $F_y = \frac{1}{Y} - \frac{1}{Y'}$, $F_{ss} = \frac{1}{S^2}$, avec X et X'

étant la résistance ultime longitudinale en traction et en compression, Y et Y' la résistance ultime transverse en traction et en compression et S la résistance ultime en cisaillement. Tous les paramètres F_i et F_{ij} sont déterminés en effectuant des essais de traction ou de compression, sauf le terme d'interaction F_{xy} qui nécessite un essai biaxial. Il n'existe pas de consensus pour la méthode de calcul de ce terme. Toutefois Tsai [58] propose une façon de le déterminer par l'équation

$$F_{xy} = -\frac{1}{2} \sqrt{(F_{xx} \cdot F_{yy})} \quad (1.21)$$

CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre, nous allons décrire les matériaux étudiés, les différentes méthodes de mise en œuvre des matériaux composites utilisées pour fabriquer des plaques, et les essais effectués pour tester les propriétés mécaniques des plaques et l'effet des agents démoulants sur l'adhésion.

2.1 Matériaux étudiés

Les matériaux testés sont des résines époxy fournies par la compagnie Shell Chemicals. La résine époxy a été spécialement conçue pour la pultrusion, facilitant ainsi la mise en œuvre en permettant des vitesses de traction élevées et en conservant les forces de traction à un niveau raisonnable ; de plus le fini de surface obtenu est de bonne qualité. La formulation testée est la résine époxy EPON[®] 9310, l'agent de cuisson EPON[®] 9360 et l'accélérateur EPON[®] 537. Toutes les formulations contiennent un agent débullant BYK-A 515 fourni par la compagnie BYK Chemie. Parmi les additifs rajoutés dans la formulation, on retrouve les agents démoulants internes Mold Wiz INT-1846 et 1824L, produits par la compagnie Axel Plastics Research Laboratories. Un lubrifiant interne est aussi rajouté, il s'agit du ZYLAC 907 qui a été renommé VYBAR, de la compagnie Petrolite Speciality Polymers Group. Le renfort utilisé pour les expériences est formé de verre E. Il s'agit du NCS 82004A de la compagnie J.B. Martin. Il est essentiellement un [0/90/0] avec les rovings à 0° qui ont une masse

surfacique de 309 g/m^2 et ceux à 90° , 523 g/m^2 [58]. Les rovings sont tissés ensemble avec une fibre de polyester. La figure 2.1 montre l'alignement des fibres en fonction des axes du matériau. Les filaments de polyester ont été enlevés du dessin afin de le simplifier. La figure représente quatre plis superposés correspondant au renfort dans les plaques moulées pour les essais.

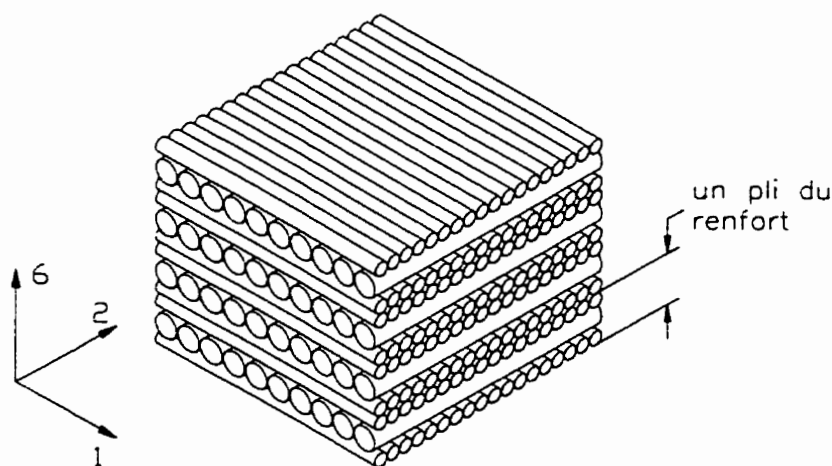


Figure 2.1 Schéma de quatre plis superposés du renfort NCS 82004 A.

2.1.1 Préparation des formulations

Toutes les formulations sont préparées en se basant sur la masse de résine dans la formulation. La notation que nous allons utiliser est la notation anglaise courante, soit le phr ("per hundred"). Les quantités d'additifs rajoutés dans les formulations de résines sont basées sur la masse de la résine, le symbole phr est utilisé pour exprimer le nombre de grammes d'additif par 100 grammes de résine. Chaque formulation contient 100 phr de résine EPON[®] 9310, 33 phr d'agent de cuisson EPON[®] 9360, 0.66 ou 1.33 phr

d'accélérateur EPON[®] 537 et 0.4 phr d'agent débullant BYK-A515. Les formulations sont préparées en ajoutant dans le récipient la résine, l'agent de cuisson, le débullant, les additifs et en mélangeant avec un mélangeur pneumatique afin d'obtenir une formulation homogène. Par la suite, l'accélérateur est incorporé dans la formulation et le tout est encore mélangé.

Avec les formulations préparées, des pré-imprégnés sont fabriqués en prenant la même masse de résine et de renfort. Les pré-imprégnés sont fabriqués manuellement, en utilisant des rouleaux pour s'assurer que le renfort est bien mouillé et pour minimiser les microvides. Quand le pré-imprégné est saturé de résine, on le recouvre avec un film de plastique et on chasse l'excès de résine avec des rouleaux.

2.1.2 Moulage des plaques

Des plaques sont moulées dans un moule de 4 po par 4 po. Le moule est préalablement chauffé pendant une heure, dans un four convectif pour qu'il atteigne une température uniforme de 100°C. Les parois du moule sont induites d'agent démoulant externe soit vaporisé ou en cire afin d'assurer un démoulage rapide, sans endommager la plaque. Quatre plis de pré-imprégnés (les fibres des quatre plis sont représentées à la figure 2.1) sont insérés dans le moule qui est ensuite fermé et le tout est replacé dans le four. La pression est appliquée grâce aux plateaux de compression installés sur la machine servohydraulique de fatigue de modèle 810 fabriquée par MTS tel qu'illustré à

la figure 2.2. Cette machine permet de maintenir une pression constante sur le moule pendant le temps de moulage. Le moulage se fait pendant une heure à une pression de 0.7 MPa. Une fois le moulage terminé, la plaque est retirée du moule et laissée à refroidir à température ambiante.

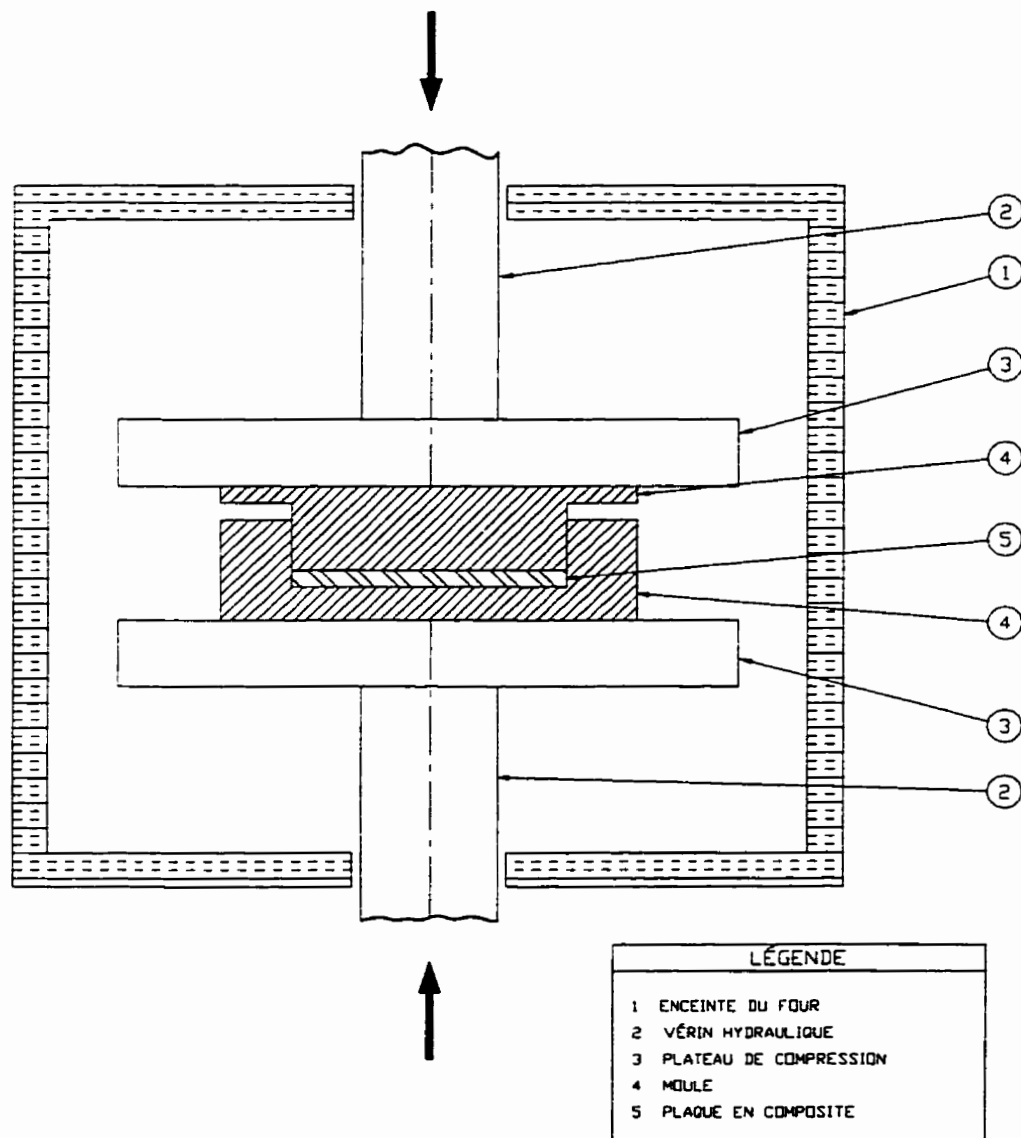


Figure 2.2 Schéma du moulage

Les essais effectués peuvent être regroupés dans deux grandes catégories, soit des essais pour étudier l'effet des démoulants internes sur les propriétés mécaniques du composite verre/époxy, soit des essais pour mesurer l'effet des démoulants internes sur l'adhésion de la résine à une surface métallique.

2.2 Essais pour quantifier l'effet des démoulants internes sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des pultrudés peuvent être affectées par les agents démoulants utilisés pour faciliter la fabrication. Dans cette partie, nous allons décrire les essais mécaniques effectués ainsi que les différentes formulations étudiées afin de mettre en évidence l'effet des agents démoulants. Afin d'atteindre l'objectif principal de cette étude, c'est-à-dire de mesurer l'effet des démoulants sur les propriétés mécaniques, on travaille sur des plaques ayant des formulations différentes et on teste leurs propriétés mécaniques. L'utilisation d'une pultrudeuse pour fabriquer des composites ayant différentes formulations de résine est impossible puisque la quantité de matériel et le temps nécessaires pour fabriquer les matériaux sont trop importants. Les plaques moulées pour étudier les propriétés mécaniques ont été faites de deux manières différentes : la première est celle du moule inséré entre les plateaux de compression (tel que décrit dans le paragraphe 2.1.2) et la deuxième est le moulage compression. De nombreux essais mécaniques ont été effectués sur les plaques : essais de DMA, essais de flexion, essais de cisaillement et essais de traction.

2.2.1 Moulage compression

Le moulage compression est fait dans une machine spécialement conçue à cet effet, nommée Wabash. La Wabash est une presse ayant une capacité de 30 tonnes et un contrôle de température sur les plateaux chauffants. Elle a un mécanisme pour contrôler la pression appliquée, la température des surfaces du moule et un mécanisme qui permet de fixer le temps de moulage. Le moule de la Wabash mesure 10 po par 7 po, ce qui permet de fabriquer des plaques assez grandes pour tous les essais mécaniques envisagés. Les pré-imprégnés sont découpés aux dimensions exactes du moule, et par la suite quatre plis sont empilés pour former le stratifié. Le tout est inséré dans le moule. Le moulage s'effectue à une température de 150°C, avec une pression de moulage de 114 psi. La pression est appliquée pendant 30 minutes. Une fois le temps écoulé, le moule s'ouvre automatiquement et un système d'éjecteurs permet de récupérer la plaque moulée. La Wabash est illustrée dans la figure 2.3.

Les plaques moulées dans la Wabash ou dans le four de la machine servohydraulique et destinées à tester l'effet des agents démoulants sur les propriétés mécaniques des agents démoulants ont toutes subi une post-cuisson à 180° pendant 2 heures tel que décrit par la compagnie Shell dans son bulletin technique [59].

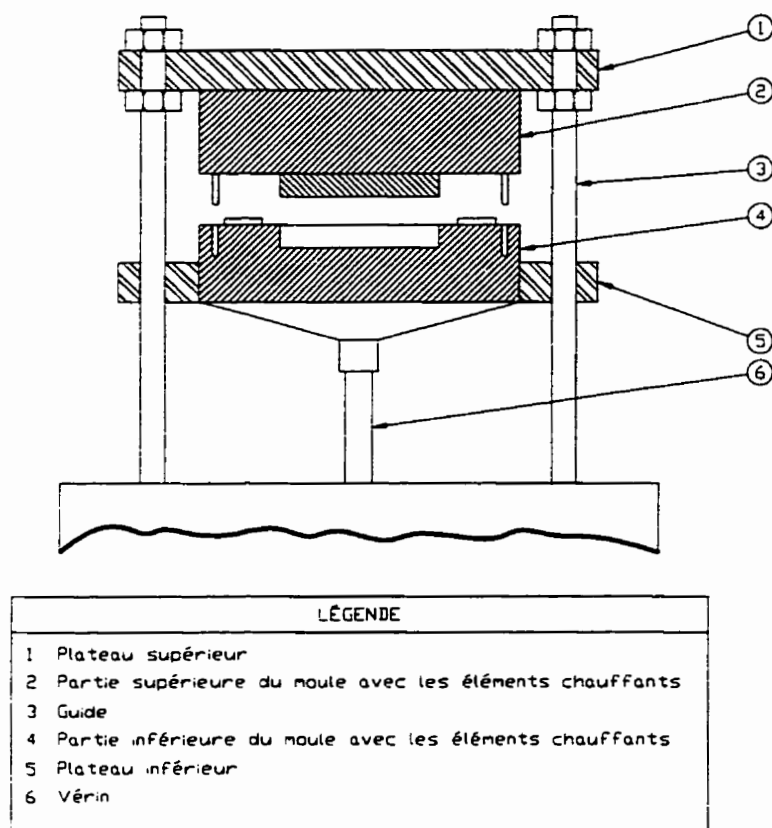


Figure 2.3 Schéma du moule de la Wabash.

Les plaques testées ont été moulées de deux manières différentes. Ainsi, les formulations moulées dans le four de la machine servohydraulique ont la lettre M qui précède le numéro de la formulation. Pour les plaques moulées dans la Wabash, la lettre W précède le numéro de la formulation. Le numéro de la plaque ne détermine pas une formulation : ainsi, la formulation de la résine utilisée pour la plaque M3 ne correspond pas à celle de la plaque W3. Toutes les formulations sont mélangées à partir d'une formulation de base qui correspond à la formulation M9 ou W13. La formulation de base contient donc par définition 100 phr de résine, 33 phr de durcisseur, 0.4 phr de

débullant et 0.66 phr d'accélérateur. Pour les formulations M1 à M8, la concentration de démoulant a été maintenue constante à 0.6 phr peu importe le démoulant utilisé, que ce soit le 1846 ou le 1824L. On a rajouté par la suite soit 0.5 phr de lubrifiant interne (VYBAR) ou 1 phr de cire ou les deux. En ce qui concerne les formulations W1 à W12, on n'a pas utilisé de cire, mais on a fait varier la quantité d'agent démoulant, de lubrifiant interne et d'accélérateur. Le détail des formulations étudiées est résumé dans les deux tableaux suivants. Le tableau 2.1 présente les formulations de résine utilisées pour mouler les plaques M1 à M9 et le tableau 2.2 présente les formulations des plaques W1 à W13.

Tableau 2.1 formulations moulées dans le four de la machine servohydraulique

PLAQUE	DÉMOULANT	LUBRIFIANT	CIRE
M1	1846 - 0.6 phr	-	-
M2	1846 - 0.6 phr	0.5 phr	-
M3	1846 - 0.6 phr	-	1 phr
M4	1846 - 0.6 phr	0.5 phr	1 phr
M5	1824L - 0.6 phr	-	-
M6	1824L - 0.6 phr	0.5 phr	-
M7	1824L - 0.6 phr	-	1 phr
M8	1824L - 0.6 phr	0.5 phr	1 phr
M9	-	-	-

Tableau 2.2 formulations moulées dans la Wabash

PLAQUE	DÉMOULANT	LUBRIFIANT	ACCÉLÉRATEUR
W1	1846 - 0.6 phr	-	0.66 phr
W2	1846 - 1.0 phr	-	0.66 phr
W3	1846 - 1.5 phr	-	0.66 phr
W4	1846 - 0.6 phr	0.5 phr	0.66 phr
W5	1846 - 0.6 phr	0.5 phr	1.33 phr
W6	1846 - 0.6 phr	1.0 phr	0.66 phr
W7	1824L - 0.6 phr	-	0.66 phr
W8	1824L - 1.0 phr	-	0.66 phr
W9	1824L - 1.5 phr	-	0.66 phr
W10	1824L - 0.6 phr	0.5 phr	0.66 phr
W11	1824L - 0.6 phr	0.5 phr	1.33 phr
W12	1824L - 0.6 phr	1.0 phr	0.66 phr
W13	-	-	0.66 phr

On peut constater que certaines formulations sont identiques. Les couples de formulations M1 et W1, M2 et W4, M5 et W7, M6 et W10 permettent de comparer les différentes méthodes de mise en forme.

2.2.2 Essais de DMA

Le DMA (Dynamical Mechanical Analyser) est un appareil qui mesure le module élastique, le module de perte ainsi que $\tan \delta$ (le rapport du module de perte sur le module élastique) d'un matériau en fonction de la température.

Les propriétés mécaniques d'un matériau peuvent être mesurées de plusieurs façons : essais de traction, de flexion ou de vibration. Le DMA est un appareil qui utilise les vibrations pour déterminer les propriétés mécaniques du matériau en fonction de la température. La figure 2.4 montre un dessin technique du DMA fabriqué par la compagnie DuPont.

L'oscillation des bras du DMA engendre un moment de flexion dans l'échantillon qui est mesuré par le DMA en fonction du temps. La déformation est aussi mesurée en fonction du temps. En analysant les données, le DMA fournit les deux modules qui caractérisent le composite : le module élastique et le module de perte.

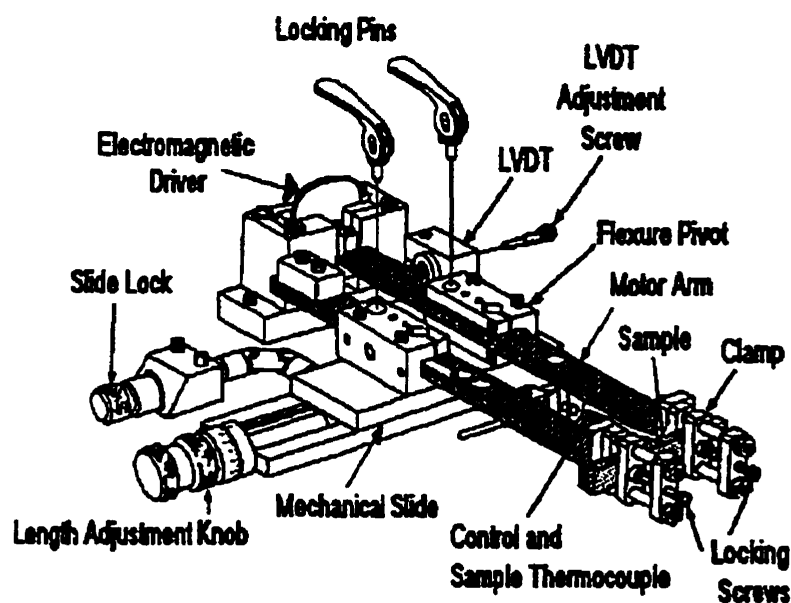


Figure 2.4 Mécanisme du DMA [60].

Pour pouvoir tester les plaques, celles-ci doivent être découpées en échantillons qui ont les dimensions suivantes : 60 mm de longueur, 10 mm de largeur et environ 3 mm d'épaisseur, ce qui correspond à l'épaisseur de la plaque moulée. Les échantillons de DMA sont testés grâce au modèle 983 de Dupont. Ils sont fixés aux bras oscillants suivant la méthode recommandée par le fabricant. Les essais se font à fréquence fixe de 1 Hz. La plage de température de l'essai est de 25°C à 250°C et l'augmentation de la température se fait à 5°C/min. L'amplitude de l'oscillation est fixée à 0.3mm. La température de transition vitreuse est déterminée au point d'inflexion de la courbe module vs température. La valeur de Tg ainsi obtenue est surévaluée.

2.2.3 Essais de flexion

Des essais de flexion trois points ont été effectués sur des échantillons pris hors des plaques moulées. Afin d'obtenir un élanement de 32, les échantillons mesurent 125 mm par 20 mm et ils ont tous une épaisseur voisine de 3 mm. Les essais permettent d'obtenir la résistance ultime en flexion ainsi que le module de flexion du stratifié. Hormis les dimensions des échantillons qui varient légèrement par rapport à la norme, les essais ont été effectués selon la norme ASTM D790 [61]. Ainsi la distance entre les deux appuis est de 96mm et la vitesse de descente de la tête est de 2 mm/min. Pour chaque plaque testée, cinq échantillons de flexion ont été découpés et testés sur la machine d'essai JJ dotée d'une cellule de charge de 5 kN. Les données sont recueillies

en temps réel grâce à un ordinateur. La figure 2.5 est une représentation schématique de l'essai de flexion.

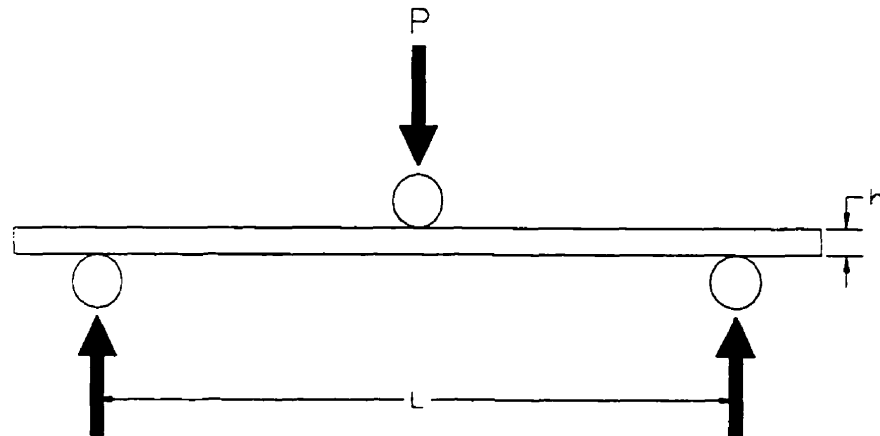


Figure 2.5 Schéma du montage de flexion 3 points.

Des données charges-déplacement obtenues lors de l'essai, nous calculons deux propriétés du stratifié : le module de flexion et la résistance ultime en flexion. Le module est calculé à partir de l'équation 2.1 :

$$E_{\text{flex}} = \frac{mL^3}{4bh^3} \quad (2.1)$$

où m (N/m) est la pente initiale de la courbe charge-déplacement, L la distance entre les deux appuis, b la largeur de l'échantillon et h son épaisseur.

La résistance ultime en flexion est calculée grâce à l'équation 2.2 qui tient compte du grand déplacement dû à un élancement de 32.

$$\sigma_{\max} = \frac{3P_{\max}L}{2bh^2} \left[1 + 6\left(\frac{\Delta}{L}\right)^2 - 4\left(\frac{h}{L}\right)\left(\frac{\Delta}{L}\right) \right] \quad (2.2)$$

avec

$$\Delta = \frac{PL^3}{4Ebh^3} \left[1 + \frac{12}{10} \left(\frac{E}{G} \right) \left(\frac{h}{L} \right)^2 \right]$$

Dans l'équation 2.2, Δ est la déflexion de la partie centrale de la poutre soumise à un essai de flexion trois points, P_{\max} est la charge maximale appliquée, E et G sont respectivement le module élastique et le module de cisaillement du stratifié. La déflexion tient compte à la fois de la contribution du moment de flexion et du cisaillement.

2.2.4 Essai de cisaillement interlaminaire

L'essai de cisaillement interlaminaire permet de déterminer la contrainte ultime en cisaillement qui offre la possibilité d'évaluer rapidement la qualité du composite et particulièrement de la matrice et de l'interface matrice-fibre. L'essai est effectué grâce au montage de flexion 3 points illustré à la figure 2.5. Dans ce cas l'élancement (L/h) est 5, par conséquent la distance entre les deux appuis est d'environ 15 mm et la longueur totale des échantillons est de 25 mm. La largeur de l'échantillon est de 10 mm. L'essai a été effectué selon les normes ASTM D2344 [62] sur une machine d'essais de marque JJ ayant une cellule de charge de 5 kN. La vitesse du déplacement est imposée à 2 mm/min. L'acquisition des données charge-déplacement se fait en temps réel sur un ordinateur à une fréquence de 10 Hz. Pour chaque formulation, cinq échantillons ont été

testés afin d'obtenir une valeur moyenne significative. La contrainte de cisaillement est calculée par :

$$\tau_{xz} = \frac{3P_{\max}}{4bh} \quad (2.3)$$

2.2.5 Essai de traction

Des essais de traction ont été effectués selon la norme ASTM D3039 [63]. Les échantillons ont été découpés à partir des plaques moulées et mesurent 177.8 mm de longueur par 20 mm de largeur et l'épaisseur de l'échantillon correspond à l'épaisseur de la plaque moulée soit 3 mm. Des talons en aluminium de 38 mm de longueur avec un chanfrein de 15° ont été rajoutés sur les extrémités des échantillons afin de réduire la concentration de contrainte. Les essais ont été faits sur la machine de fatigue servohydraulique MTS modèle 810 avec une vitesse de déformation imposée de 1.3 mm/min tel que décrit par la norme. La cellule de charge installée sur la machine avait une capacité maximale de 100 kN. Les données contraintes-élongation ont été enregistrées en temps réel par un ordinateur à une fréquence de 5 Hz. Pour chaque plaque, un minimum de 5 échantillons de traction ont été testés pour obtenir une valeur moyenne. La résistance ultime en traction se calcule grâce à l'équation suivante :

$$\sigma_{Tu} = \frac{P_{\max}}{b \cdot h} \quad (2.4)$$

La figure 2.6 illustre les mâchoires auto-serrantes utilisées pour les essais et l'échantillon de traction avec ses talons collés aux extrémités.

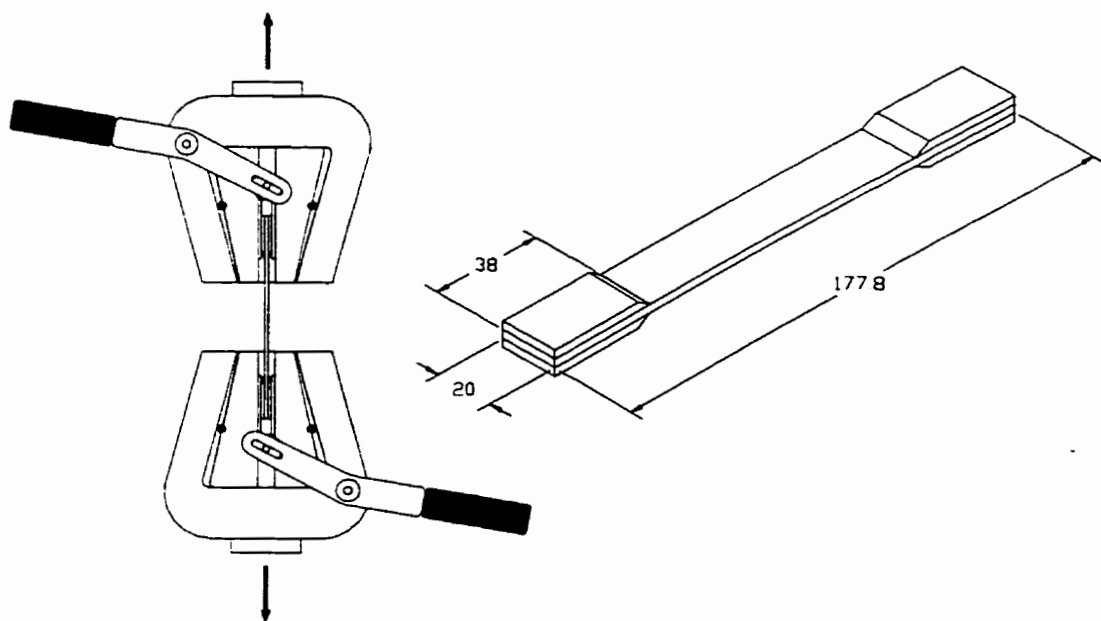


Figure 2.6 Montage des essais de traction

Le tableau 2.3 résume les essais mécaniques effectués avec la norme qui a été suivie ainsi que les dimensions des échantillons découpés dans les plaques.

Tableau 2.3 Dimensions des échantillons pour les essais.

Essai	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Norme
DMA	60	10	3	--
Traction	177.8	20	3	ASTM D3039
Flexion	125	20	3	ASTM D790
Cisaillement	25	10	3	ASTM D2344

2.3 Test de pyrolyse

Ce test est moins important que les autres, mais il permet de déterminer la teneur de fibre d'un composite ou d'un pré-imprégné en fibre de verre et ainsi de comparer les différentes méthodes de mise en œuvre et de justifier certains résultats des essais mécaniques. La norme ASTM D-2584-68 [64] est celle qui a été utilisée pour effectuer les essais. Des récipients en porcelaine sont nettoyés, séchés et pesés. On place les échantillons à dégrader dans les récipients et on les pèse. Après la pyrolyse à 625°C, on pèse les récipients avec les fibres restantes. Le pourcentage massique de fibre de verre est donné par l'équation 2.1.

$$M_f = \frac{M_{\text{fib+cont}} - M_{\text{cont}}}{M_{\text{comp+cont}} - M_{\text{cont}}} \quad (\%) \quad (2.5)$$

où

$M_{\text{fib+cont}}$: masse du récipient et des fibres

$M_{\text{comp+cont}}$: masse du récipient et du composite

M_{cont} : masse du récipient

M_f : pourcentage massique de verre dans le composite

Pour obtenir la fraction volumique de verre il suffit de modifier le pourcentage massique avec les densité des différents éléments du composite.

$$V_f = \frac{V_{\text{fib}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{\frac{M_f}{\rho_f}}{\frac{M_f}{\rho_f} + \frac{1 - M_f}{\rho_{\text{matr}}}} = \frac{M_f \cdot \rho_{\text{matr}}}{M_f \rho_{\text{matr}} + (1 - M_f) \rho_f} \quad (\%) \quad (2.6)$$

où

V_f : pourcentage volumique de verre dans le composite

V_{tot} : volume total du composite

V_{fib} : volume occupé par les fibres

ρ_f : densité des fibres

ρ_{matr} : densité de la matrice

2.4 Essais pour quantifier l'effet des démoulants internes sur l'adhésion

Afin d'atteindre l'objectif secondaire, plusieurs essais ont été développés pour mesurer l'effet des démoulants internes. Bien qu'aucune norme n'existe dans ce domaine, la plupart des essais étudiés s'inspirent des procédures développées pour des essais normalisés. Dans tous les essais, le but est de mesurer la résistance ultime en cisaillement d'une interface composite/métal ou résine/métal. En mesurant l'adhérence de différentes formulations, il est possible d'évaluer l'effet des agents démoulants sur la réduction de la résistance en cisaillement. Les essais développés sont : l'essai de cisaillement, l'essai d'éjection, l'essai d'adhésion plaque/métal et l'essai de recouvrement.

2.4.1 Essai de cisaillement

L'essai de cisaillement est inspiré de la norme ASTM D2344 [62]. Avant de placer les pré-imprégnés dans le moule tel qu'indiqué dans la section précédente, on insère une feuille de métal (acier ou aluminium) à l'axe neutre du composite. La feuille métallique fait donc partie intrinsèque du composite moulé. Avant d'être mise dans le composite, la feuille de métal est nettoyée avec de l'acétone afin d'éliminer tous les contaminants sur la surface, qui peuvent réduire l'adhérence. Les feuilles de métal ont différentes épaisseurs, trois combinaisons ont été testées : une feuille d'aluminium de 0.35 mm d'épaisseur, une de 0.01 mm, une feuille d'acier de 0.10 mm. Après le moulage, la plaque de composite est découpée afin de fournir des échantillons de 25 mm de longueur, 10 mm de largeur et les plaques ont une épaisseur voisine de 3 mm. Les échantillons sont testés en flexion 3 points tel qu'indiqué par la norme. L'écart entre les appuis est de 15 mm, on obtient ainsi un rapport de 5 entre la distance entre les appuis et l'épaisseur de l'échantillon. L'interface entre le composite et le métal étant nettement plus faible que la résistance en cisaillement du composite, la rupture va se propager à l'interface. Vu l'épaisseur relativement faible des feuilles de métal rajoutées dans le composite, celles-ci n'influencent que très peu la répartition des charges. L'effet de la feuille de métal à l'axe neutre du composite, sur la répartition des contraintes à travers l'épaisseur du stratifié pourrait être déterminé par la méthode des éléments finis. La figure 2.7 représente l'échantillon de cisaillement lors d'un essai avec le montage de flexion trois points.

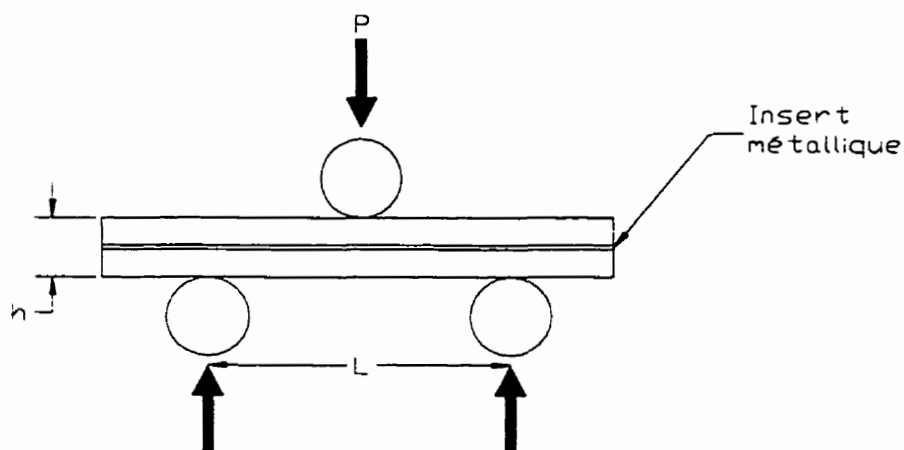


Figure 2.7 Essai de cisaillement

L'essai de flexion est effectué avec un montage de flexion trois points installé sur une machine universelle de marque JJ. La descente de l'appui respecte les normes de flexion : ainsi sa vitesse est de 1.3 mm/min. L'acquisition des données de la force et du déplacement est faite grâce à un ordinateur avec une fréquence de 10 Hz.

2.4.2 Essai d'éjection

L'essai d'éjection consiste à mouler de la résine sans renfort dans des cavités cylindriques et à mesurer la force nécessaire pour démouler la carotte de résine. Le moulage se fait dans un moule spécialement conçu contenant neuf cavités identiques ayant un diamètre de 5/8 po et une profondeur équivalente à l'épaisseur du moule soit 1 po. Le moule est préalablement chauffé et maintenu à une température de 100°C. La résine est ensuite coulée dans les cavités et laissée pour réticuler pendant 45 minutes. Deux formulations de résine différentes ont été testées, la formulation de base décrite

précédemment et une formulation identique dans laquelle on a rajouté 1 phr d'agent démoulant 1846. Après le moulage, les bavures de résines sont éliminées par sablage jusqu'à la surface externe du moule. Le moule est ensuite installé entre les plateaux de compression de la machine de fatigue MTS 810 qui permet de contrôler la vitesse de descente du piston poussoir et d'enregistrer à la fois la force et le déplacement imposés par le vérin. La vitesse de descente est celle couramment utilisée pour les essais de traction, soit 1.3 mm/min. L'acquisition des données charge-déplacement se fait au moyen d'un ordinateur avec une fréquence de 10 Hz. Le piston éjecteur utilisé pour pousser les carottes hors du moule a un diamètre de 39/64 po, ce qui est 1/64 po inférieur à celui des cavités, lui permettant ainsi de glisser et d'appliquer les contraintes de cisaillement sans frottement externe nuisant à la valeur de la force mesurée. Un système de guidage a également été fabriqué. Ce système permet d'aligner mécaniquement le piston et la carotte. Mais lors des essais, il s'est avéré qu'un alignement visuel était suffisant, éliminant ainsi l'utilisation du système de guidage. La figure 2.8 représente le montage utilisé pour l'essai d'éjection.

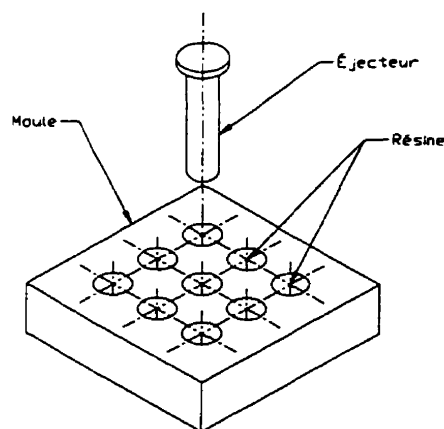


Figure 2.8 Montage d'éjection

2.4.3 Essai d'adhésion plaque/métal

L'essai d'adhésion plaque/métal ressemble à l'essai de cisaillement pour sa mise en œuvre. Une plaque de composite est moulée dans le moule selon les procédures décrites précédemment, mais cette plaque ne mesure que 3 po par 4 po. La dernière section du moule est remplie par une barre d'acier qui a une épaisseur semblable à celle des plaques moulées avec 4 plis, soit environ 3 mm d'épaisseur. Cette barre a donc 4 po de longueur par 1 po de largeur. Avant le moulage la barre est généreusement induite d'agent démoulant externe. Trois languettes d'acier ayant une largeur de 1 po, une longueur de 3 po et une épaisseur de 1/64 po préalablement nettoyées avec de l'acétone sont ensuite placées dans le moule à la fois sur les plis du pré-impregné et sur la barre en acier. Les languettes dépassent le stratifié d'un pouce. Le moule est ensuite refermé et le reste du moulage se fait tel que décrit dans le paragraphe 2.1.2. La figure 2.9 représente les échantillons d'adhésion quand ils sortent du moule après avoir enlevé la barre d'acier. Par la suite ils sont découpés le long des lignes pointillées.

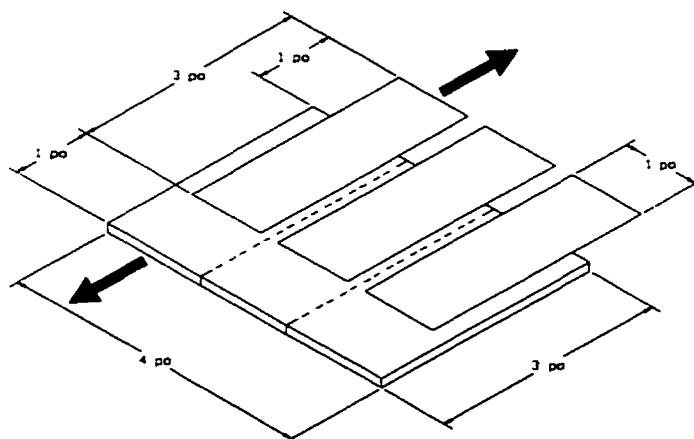


Figure 2.9 Essai d'adhésion métal/composite

Une fois découpés, les échantillons sont installés dans un montage de traction d'une machine de traction JJ, tout en ajoutant un morceau de plaque en dessous de l'extrémité de la languette afin d'assurer un alignement parfait lors de l'essai. Les essais de traction sont effectués avec un déplacement imposé à 1.3 mm/min dans un montage de traction avec des mâchoires autoserrantes telles qu'illustrées à la figure 2.6. L'acquisition des données de la force et du déplacement est assurée par un ordinateur qui enregistre les valeurs à une fréquence de 10 Hz.

2.4.4 Essai de recouvrement

L'essai de recouvrement est spécialement conçu pour mesurer la résistance des adhésifs. La description complète de la procédure expérimentale pour les adhésifs se trouve dans la norme ASTM D-1002-94 [65]. La géométrie des spécimens de recouvrement est spécifiée dans la figure 2.10.

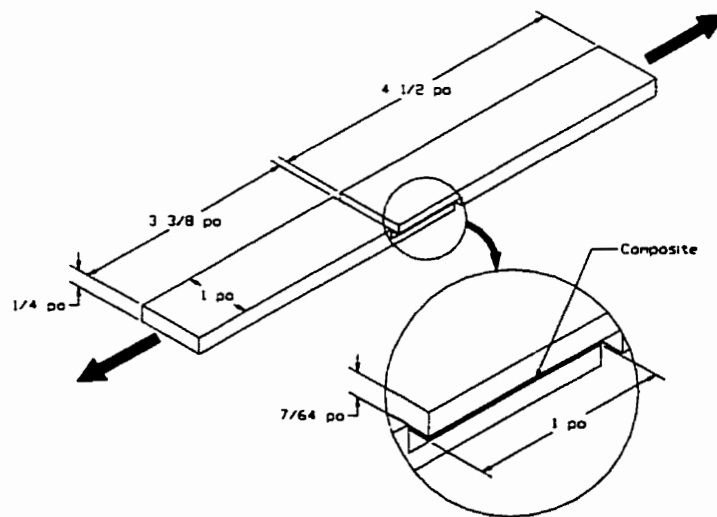


Figure 2.10 Schéma de l'échantillon de recouvrement.

Les échantillons en aluminium sont préchauffés à 150°C. Un pli de pré-imprégné de 25,4 mm par 25,4 mm (1 po par 1 po) est placé sur un des deux côtés de l'échantillon. Le pré-imprégné est ensuite recouvert de la deuxième moitié de l'échantillon. La pression est appliquée afin d'obtenir une bonne interface composite/aluminium. Le délai entre le recouvrement du pré-imprégné et l'application de la pression a été varié afin de diminuer la quantité de résine chassée lors du moulage. Ainsi le délai varie entre 75 secondes et 135 secondes. La pression appliquée a aussi varié pour augmenter la teneur en résine. Les techniques utilisées pour appliquer la pression ont changé pour pouvoir accommoder la gamme d'une charge allant de 20 N à 1500 N. Pour les chargements compris entre 300 N et 1500 N, le moulage est fait dans le four de la machine servohydraulique de fatigue MTS 810 avec les plateaux de compression. Pour les chargements plus faibles, le moulage s'est effectué dans un four Fisher et la charge est appliquée grâce à des masses calibrées. La pression est maintenue pendant 30 minutes. Une fois les échantillons moulés, il est possible de tester leur résistance en cisaillement en effectuant un essai de traction sur une machine de traction JJ ayant une cellule de charge de 5kN avec un montage auto-serrant tel qu'illustré à la figure 2.10. La vitesse de traction utilisée pour les essais est de 1.3 mm/min et l'acquisition des données "charge et déplacement" se fait par un ordinateur à une fréquence de dix Herz.

CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des essais effectués : en première partie, les essais effectués pour évaluer l'effet des agents démoulants internes sur les propriétés mécaniques des composites pultrudés et ensuite ceux pour mesurer l'effet des agents démoulants internes sur l'adhésion. Nous allons également expliquer les résultats obtenus et justifier les recommandations faites dans cette étude.

3.1 Tests de pyrolyse

Dans cette section, nous allons présenter les résultats des tests de pyrolyse effectués sur les plaques moulées. Le tableau 3.1 présente le taux volumique de fibre des plaques moulées dans la Wabash alors que le tableau 3.2 résume l'essai de pyrolyse effectué sur les plaques moulées dans le four de la machine servohydraulique. Bien que la deuxième série de plaques moulées dans le four de la MTS n'ait été utilisée que pour les essais de DMA, les résultats du test de pyrolyse sont présentés puisqu'ils permettent de voir la variation du taux de fibre pour le moulage des plaques M1 à M9.

On constate que les plaques moulées dans la Wabash ont un taux de fibre supérieur à celui obtenu pour les plaques moulées dans le four de la MTS. Ainsi, si on exclut la deuxième plaque M5, les plaques W1 à W13 ont, en moyenne, un taux de fibre de 3.9% plus élevé que les plaques M1 à M9. Les deux plaques moulées pour chaque

méthode permettent de voir la variation du taux de fibre et ainsi on peut dire que les plaques moulées dans la Wabash ont un taux de fibre qui varie beaucoup plus que celles moulées dans le four. Cette variation peut être expliquée par le fait que la température de moulage est plus élevée (150°C comparé à 120°C), donc une cinétique de cuisson plus rapide. Une variation dans le délai d'application de la pression de moulage peut avoir un grand effet sur le taux de fibre. Un autre paramètre important est le fait que le moule utilisé dans le four est nettement plus petit et les jeux fonctionnels sont inférieurs : il est alors plus difficile pour la résine de fuir lors du moulage, d'autant plus que les résines conçues pour la pultrusion ont une faible viscosité.

Tableau 3.1 Taux volumique de fibre dans les plaques moulées dans la Wabash

	PLAQUE n°1	PLAQUE n°2
W1	78%	78%
W2	73%	77%
W3	73%	77%
W4	77%	79%
W5	77%	77%
W6	78%	76%
W7	75%	76%
W8	71%	76%
W9	77%	76%
W10	75%	75%
W11	73%	67%
W12	76%	75%
W13	74%	70%

Tableau 3.2 Taux volumique de fibre des plaques moulées dans la MTS.

	PLAQUE n°1	PLAQUE n°2
M1	71.8%	71.5%
M2	71.2%	71.4%
M3	71.7%	70.2%
M4	71.4%	51.0%
M5	70.3%	72.6%
M6	71.4%	72.6%
M7	68.3%	72.2%
M8	72.8%	72.5%
M9	70.6%	70.0%

Après analyse, nous pouvons affirmer que le moulage entre les plateaux de compression de la machine servohydraulique est la meilleure technique pour mouler des composites fabriqués à partir de résines conçues pour la pultrusion.

3.2 Essais pour quantifier l'effet des démoulants internes sur les propriétés mécaniques

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des essais mécaniques effectués pour mesurer l'effet des agents démoulants sur les propriétés mécaniques du composite verre/époxy. Les essais mécaniques effectués sont les essais de DMA, de flexion, de cisaillement et de traction.

3.2.1 Essais de DMA

Les résultats d'un essai de DMA permettent de connaître le module élastique et le module de perte en fonction de la température. En connaissant la variation du module élastique, on peut déduire la température de transition vitreuse. Les modules du matériau sont fonction de la qualité du composite testé dans le DMA. Ainsi les dimensions de l'échantillon, l'alignement des fibres, le taux de résine, la quantité de défauts ont un effet important sur les valeurs de module obtenues. La température de transition vitreuse quant à elle dépend uniquement du matériau testé. Le nombre d'échantillons testés pour chaque formulation n'étant pas suffisant pour obtenir les modules, nous pouvons tout de même analyser la température de transition vitreuse de chaque formulation.

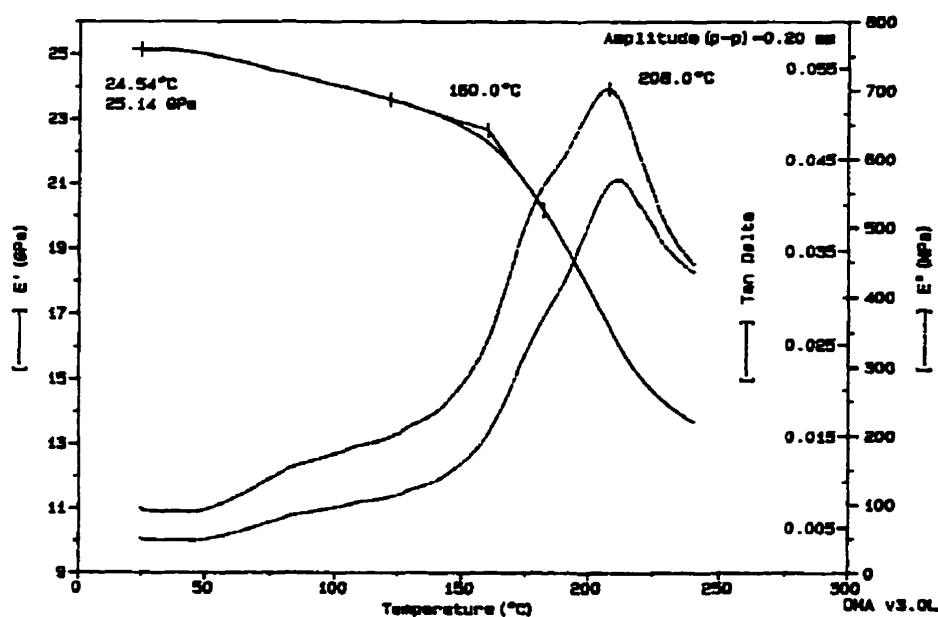


Figure 3.1 Courbes typiques obtenues lors d'un essai de DMA.

En analysant, les courbes obtenues, telles que celle représentée à la figure 3.1, on constate que la température de transition vitreuse ne varie pas en fonction des additifs. Elle se situe toujours à 160°C, peu importe la formulation. Nous pouvons donc déduire que tous les additifs que nous avons utilisés comme agent démoulant que ce soient les agents démoulants internes, le lubrifiant interne ou la cire, sont en quantité trop faible pour faire varier de façon significative la température de transition vitreuse.

3.2.2 Essais de flexion

Les essais de flexion ont permis de déterminer le module élastique en flexion de la plaque en composite et aussi la résistance ultime en flexion. Le module élastique est calculé par l'équation 2.1. Les essais de flexion ont été faits sur les plaques moulées dans le four (M1-M9) et la première série des plaques moulées dans la Wabash (W1-W13).

3.2.2.1 Module de flexion

Le module élastique en flexion des premières plaques moulées avec la machine servohydraulique est présenté dans le tableau 3.3. En analysant les résultats, on constate qu'il est difficile de trouver une tendance et il semble que les démoulants utilisés ont peu d'effet sur le module élastique du composite. À part la plaque M3 dont le module est inférieur aux autres, toutes les plaques ont un module se situant entre 29.3 GPa et 30.9

GPa. Le module de la plaque M9, qui est celle moulée avec la résine sans aucun adjuvant, se retrouve au milieu des valeurs obtenues, avec 30.3 GPa. Il faut toutefois noter que les concentrations d'agent démoulant interne ont été maintenues à leur minimum (0.6 phr) pour toutes les formulations moulées dans le four et que le nombre d'échantillon testé est faible (3 pour chaque formulation). La concentration de lubrifiant interne est également très faible, soit de 0.5 phr. D'après les résultats obtenus, la faible quantité de cire n'a pas d'effet important sur le module élastique. Le faible module de la plaque M3 ne peut être expliqué que par un moulage inadéquat. Puisque les plaques moulées dans le four ne font que 10 cm par 10 cm, il est impossible d'obtenir beaucoup d'échantillons hors d'une de ces plaques. Ainsi, seulement trois échantillons ont été testés pour chaque plaque. Cet échantillonnage restreint accompagné d'une dispersion des résultats (l'écart type de certaines formulations est supérieur à 2.5 GPa) expliquent le fait qu'il est impossible de déterminer une tendance.

Tableau 3.3 Module de flexion des plaques moulées dans le four.

PLAQUE	M1	M2	M3	M4	
MODULE (GPa)	30.2	29.3	26.6	29.9	
PLAQUE	M5	M6	M7	M8	M9
MODULE (GPa)	29.4	30.8	29.3	30.9	30.3

Le tableau 3.4 présente le module élastique de flexion des plaques moulées dans la Wabash. Cinq échantillons ont été testés pour chaque formulation : ainsi, la variation du module calculé est nettement inférieure au cas précédent. La moyenne des écarts types est de 1.4 GPa et l'écart type des modules ne dépasse jamais 2.3 GPa. Globalement, on peut remarquer que les modules de ces plaques sont supérieurs à ceux des plaques moulées dans le four de la machine servohydraulique. Le fait que le taux de fibre est supérieur dans ces plaques explique l'augmentation du module (cf. le paragraphe 3.1). On constate en comparant les plaques W1, W2 et W3 ainsi que W7, W8 et W9, qu'une augmentation du taux d'agent démoulant interne a un effet négatif sur le module élastique de la plaque. Pour les plaques contenant l'agent démoulant interne 1846, le module passe de 36.3 GPa lorsqu'on ajoute 0.6 phr de 1846 à 31.5 GPa pour la plaque qui en contient 1.5 phr. La diminution est semblable pour les plaques contenant l'agent démoulant 1824L quoique la diminution soit moins prononcée (de 33.7 GPa à 30.8 GPa). L'ajout de 0.5 phr de lubrifiant interne à la formulation contenant la même quantité de démoulant interne ne semble pas avoir un effet négatif sur le module, mais lorsque la concentration augmente à 1 phr on remarque une légère baisse du module. Il est donc possible d'imaginer qu'une formulation contenant une concentration élevée de démoulant et de lubrifiant interne aurait un module nettement inférieur à celui normalement trouvé dans les plaques moulées dans cet essai. Doubler la concentration de l'accélérateur de 0.66 phr à 1.33 phr n'a aucun effet significatif sur le module. La plaque W13 qui ne contient aucun démoulant interne ou lubrifiant interne a le module le

plus faible de toutes les plaques testées. Ceci peut être expliqué par le fait que les fibres extérieures de la plaque n'étaient pas bien alignées, ce qui modifie beaucoup le module.

Tableau 3.4 Module élastique de flexion des plaques moulées dans la Wabash

PLAQUE	W1	W2	W3	W4	W5	W6	
MODULE (GPa)	36.3	33.7	31.5	36.1	36.3	35.0	
PLAQUE	W7	W8	W9	W10	W11	W12	W13
MODULE (GPa)	33.7	32.3	30.8	36.1	33.2	33.6	29.6

3.2.2.2 Résistance ultime en flexion

La résistance ultime en flexion des plaques moulées dans le four de la MTS est présentée dans le tableau 3.5. Premièrement, la résistance la plus élevée correspond à la plaque qui ne contient aucun agent démoulant interne : donc les agents démoulants réduisent de façon importante la résistance ultime des composites puisqu'en rajoutant seulement 0.5 phr de démoulant interne 1846 ou 1824L (plaques M1 et M5), on réduit la résistance ultime de 7.1%. Pour les plaques contenant l'agent démoulant interne 1846 (les plaques M1 à M4), l'ajout du lubrifiant interne diminue encore la résistance de 7.7%, l'ajout de la cire a un effet encore plus prononcé et le mélange de tous les adjuvants a un effet cumulatif sur la résistance qui diminue de 25.6%. Lorsqu'on ajoute le démoulant 1824L à la formulation de base, la tendance est la même que celle des

plaques moulées avec le 1846. La plaque M6 a une résistance nettement inférieure aux autres, ce qui suggère que cette dernière devait avoir des défauts de fabrication favorisant la rupture finale.

Tableau 3.5 Résistance ultime en flexion des plaques moulées avec la MTS

PLAQUE	M1	M2	M3	M4
RÉSISTANCE (MPa)	576	528	508	461

PLAQUE	M5	M6	M7	M8	M9
RÉSISTANCE (MPa)	576	463	489	486	620

La rupture en flexion n'a pas lieu à la fibre extérieure en tension comme pour les renforts unidirectionnels, mais par rupture du pli à 90°. La fissure se propage par la suite à l'intérieur du stratifié sans casser la fibre extérieure alignée à 0°. Cette différence dans le mode de rupture est visible en inspectant l'échantillon testé. La courbe charge-déplacement présente une rupture subite d'un pli du stratifié et non la rupture graduelle des fibres extérieures d'un unidirectionnel. D'ailleurs, la contrainte ultime en flexion est plus faible que la contrainte ultime en traction mesurée lors des essais de traction. La figure 3.2 représente une courbe typique obtenue lors d'un essai de flexion comparée à une courbe qui aurait pu être obtenue en testant un stratifié unidirectionnel.

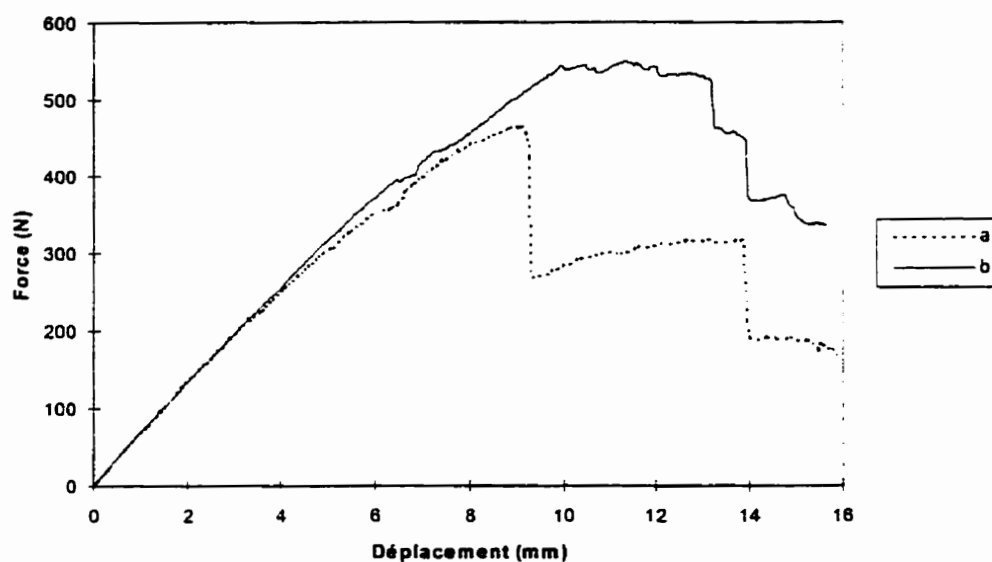


Figure 3.2 Courbes de flexion : a) stratifié étudié b) unidirectionnel

Le tableau 3.6 présente la résistance ultime en flexion des plaques moulées dans la Wabash. Ici aussi, la plaque, qui ne contient ni démoulant interne, ni lubrifiant, a la résistance la plus élevée. La variation des valeurs expérimentales due à la dispersion des résultats est faible puisque l'écart type moyen est de 26 MPa. En augmentant la concentration de démoulant interne, on diminue la résistance ultime en flexion de la plaque. La diminution maximale est pour la formulation contenant 1.5 phr de 1824L : la réduction est alors de 18.4%. Les résultats du tableau 3.6 montrent que le démoulant 1824L a un effet plus important que le 1846. Par contre l'ajout de lubrifiant interne au démoulant a peu d'effet pour les formulations contenant le démoulant 1824L, alors que la résistance diminue de 5.7% lorsqu'on ajoute 0.5 phr et de 12.2% pour 1 phr de lubrifiant interne dans les formulations contenant déjà le démoulant 1846.

L'augmentation du taux d'accélérateur ne semble pas avoir d'effet propre : dans la formulation contenant le 1846, doubler la concentration d'accélérateur diminue la résistance de 7.7% avec un écart type relativement élevé de 38.3 MPa, alors que dans la formulation contenant le 1824L, doubler la concentration d'accélérateur augmente la résistance de 5%.

Tableau 3.6 Résistance ultime en flexion des plaques moulées dans la Wabash

PLAQUE	W1	W2	W3	W4	W5	W6
RÉSISTANCE (MPa)	525	519	481	494	456	461

PLAQUE	W7	W8	W9	W10	W11	W12	W13
RÉSISTANCE (MPa)	497	491	427	500	525	505	523

La figure 3.3 résume l'effet de la concentration de l'agent démoulant interne sur les propriétés mécaniques en flexion des plaques moulées dans la Wabbash. D'après la figure, l'effet des démoulants internes sur la rigidité en flexion se manifeste déjà à des concentrations relativement faibles et il augmente avec la concentration. Pour la résistance ultime, l'augmentation de la concentration d'agent démoulant interne de 0.6 à 1.0 phr n'a que très peu d'effet, mais l'augmentation à 1.5 phr a un effet nettement plus important. Les propriétés mécaniques en flexion des plaques contenant l'agent démoulant 1846 sont supérieures à celles contenant l'agent démoulant 1824L.

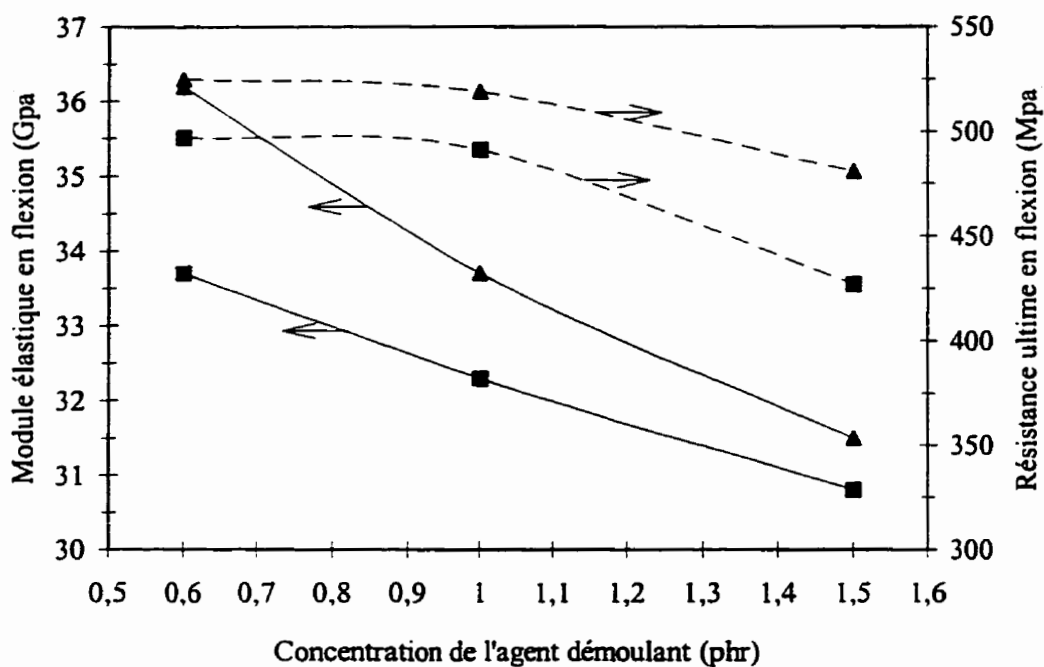


Figure 3.3 Effet de la concentration des agents démoulants sur les propriétés en flexion: ▲ 1846 ■ 1824L

3.2.2.3 Calcul de la résistance en flexion

Dans ce paragraphe, nous allons démontrer que la rupture en flexion, qui a lieu à une contrainte nettement inférieure à la contrainte obtenue lors des essais de traction, est prévue par le calcul de la résistance ultime du stratifié. À première vue cela semble étonnant car un stratifié $[0/90]_s$ a une résistance ultime en flexion supérieure à sa résistance ultime en traction.

En premier, on calcule les modules de rigidité. La rigidité longitudinale E_{xx} du pli est obtenue par la loi des mélanges (équation 1.2). En prenant 72 GPa pour le module de la fibre de verre E [1], 3.14 GPa (450 ksi) pour la résine [61] et un taux de fibres de 75% (taux de fibre moyen des plaques moulées dans la Wabash), on obtient le module longitudinal de 54.8 GPa. Le module transverse E_{yy} se calcule à partir de l'équation 1.3 et en prenant 0.5 pour la valeur de η_y . En prenant les mêmes modules que précédemment, on obtient un module transverse de 17.4 GPa. Le module de cisaillement E_s est obtenu grâce à l'équation 1.4, en prenant 0.5 pour la valeur de η_s . Les modules de cisaillement de la fibre et de la résine sont calculés à partir de leur module élastique et de leur coefficient de poisson. Les coefficients de poisson de la fibre et de la matrice sont respectivement 0.2 et 0.35 [1]. Ainsi on obtient un module E_s de 6.79 GPa. Le coefficient de poisson principal du pli est calculé par la loi des mélanges (équation 1.5) et la valeur obtenue est 0.24.

Maintenant que nous avons évalué la rigidité du pli, nous devons également calculer la résistance ultime de celui-ci. La résistance ultime longitudinale se calcule par la loi des mélanges (équation 1.6). En prenant la déformation à la rupture des fibres de verre à 2.5%, on obtient la contribution de la matrice σ_m de 78 MPa. Ainsi la résistance ultime longitudinale du pli est de 1310 MPa. La résistance ultime transverse est approchée par l'équation 1.7. Si on calcule le facteur K_σ on obtient une valeur de 4.33 et une contrainte transverse ultime de 17.7 MPa. Puisque notre but est de démontrer que la rupture a lieu dans le pli à 90°, il faut s'assurer de ne pas sous-évaluer la résistance

transverse : la valeur théorique maximale est la résistance ultime de la résine en traction, soit 76.7 MPa. Faute de valeurs plus précises, les résistances en compression sont prises identiques à celles en traction. La résistance ultime en cisaillement n'intervient pas dans le calcul de la résistance en flexion, ainsi deux valeurs différentes ont été utilisées pour les modélisations, soit 30 MPa qui correspond à la résistance en cisaillement mesurée lors des essais de flexion et une valeur de 72 MPa typiquement obtenue pour les composites verre/époxy [1]. Les derniers paramètres nécessaires pour calculer le comportement mécanique du stratifié sont l'épaisseur du stratifié et l'épaisseur de chaque pli qui en fait partie. L'épaisseur de chaque plaque a été mesurée après le moulage et l'épaisseur moyenne des plaques est de 2.8 mm. La plaque est formée de quatre plis du tissu NCS 82004, qui contient 45.57% des fibres dans la chaîne et 26.88% dans la trame haute et basse [58], le restant du tissu est le fil de polyester utilisé pour tisser le renfort. En supposant que l'épaisseur est proportionnelle au rapport massique, l'épaisseur de la trame est alors de 0.188 mm et celle de la chaîne est de 0.319 mm.

En utilisant le logiciel PC Laminate, on peut modéliser le stratifié qui a alors 12 plis différents. Le logiciel permet aussi de calculer les contraintes induites par les changements de température. Dans notre simulation, il n'y a pas de chargement thermique, ainsi les valeurs des coefficients de dilatation thermique peuvent prendre n'importe quelle valeur, particulièrement 0.

Après la modélisation avec le logiciel, on obtient les matrices de rigidité suivantes :

$$A = \begin{bmatrix} 1.07 \times 10^8 & 1.18 \times 10^7 & 0 \\ 1.18 \times 10^7 & 9.79 \times 10^7 & 0 \\ 0 & 0 & 1.89 \times 10^7 \end{bmatrix} \quad (\text{N / m})$$

$$B = [0] \quad (\text{N}) \quad (3.1)$$

$$D = \begin{bmatrix} 70.2 & 7.62 & 0 \\ 7.62 & 61.5 & 0 \\ 0 & 0 & 12.2 \end{bmatrix} \quad (\text{Nm})$$

Le stratifié étant balancé et symétrique, les termes A_{16} et A_{26} ainsi que la matrice B sont nuls. Ayant calculé les matrices de rigidité, on impose un chargement mécanique en flexion.

$$\begin{bmatrix} N \\ M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \left(\frac{\text{N / m}}{\text{N}} \right) \quad (3.2)$$

Le calcul des déformations engendrées se fait par les matrices de souplesse qui sont l'inverse des matrices de rigidité puisqu'il n'y a pas de couplage (la matrice B est nulle). Les déformations sont:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_i \\ k_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1.44 \times 10^{-2} \\ 1.79 \times 10^{-3} \\ 0 \end{bmatrix} \left(\frac{1}{m^{-1}} \right) \quad (3.3)$$

Les déformations dans chaque pli sont ensuite calculées : $\varepsilon_1 = z \cdot k_1$ et $\varepsilon_2 = z \cdot k_2$. Les plis orientés à 90° , les plus éloignés de l'axe neutre sont à $z = \pm 1.2$ mm, les déformations sont alors $\varepsilon_1 = 1.73 \times 10^{-5}$ et $\varepsilon_2 = -2.15 \times 10^{-6}$ pour le pli inférieur et de signe opposé pour le pli à 90° situé au dessus de l'axe neutre. Les déformations dans l'axe du pli sont $\varepsilon_{xx} = -2.15 \times 10^{-6}$ et $\varepsilon_{yy} = 1.73 \times 10^{-5}$. Les contraintes sont calculées pour chaque pli grâce à la matrice de rigidité de chaque pli. Par exemple pour le pli à 90° :

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 55.82 \times 10^9 & 4.25 \times 10^9 & 0 \\ 4.25 \times 10^9 & 17.72 \times 10^9 & 0 \\ 0 & 0 & 6.79 \times 10^9 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -2.15 \times 10^{-6} \\ 1.73 \times 10^{-5} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Les contraintes étant connues dans chaque pli, on peut calculer les facteurs de sécurité R. Ce qui correspond à résoudre l'équation :

$$F_{xx} \sigma_x^2 R^2 + F_{yy} \sigma_y^2 R^2 - \frac{1}{2} \sqrt{F_{xx} F_{yy}} R^2 = 1 \quad (3.5)$$

Ainsi pour les plis à 90° situés aux extrémités du stratifié, le facteur de sécurité est de 256, ce qui est le facteur le plus faible du stratifié. Selon la modélisation, la rupture de stratifié est initiée par une rupture du pli à 90° lorsque $M_{xx} = 256$ Nm/m, correspondant à une contrainte en flexion de 195 MPa, ce qui est inférieur aux valeurs

obtenues lors des essais, justifiant ainsi l'hypothèse selon laquelle la rupture est initiée dans le pli à 90° .

3.2.2.4 Observation des modes de rupture

Les échantillons de flexion testés ont été inspectés au microscope optique avec un grossissement de 25 fois pour déterminer le mode de rupture des échantillons. La figure 3.4 représente un échantillon testé, on voit clairement la fissure qui s'est propagée dans le pli à 90° et qui a provoqué un flambement de pli extérieur orienté à 0° . On constate que la fissure a commencé dans des vides pour se propager dans tout le pli.

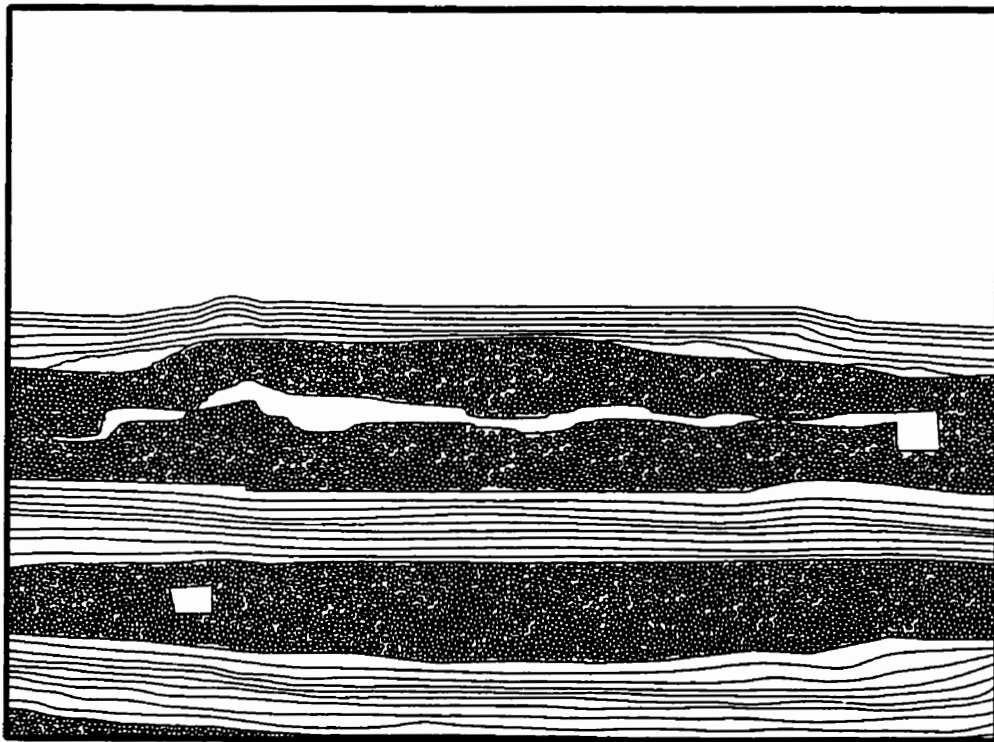


Figure 3.4 Propagation de la fissure dans le pli à 90° lors des essais de flexion

La figure 3.5 représente une section de plaque non testée, montrant clairement les défauts parsemés à travers la section. Les défauts sont situés à l'endroit où le renfort est tissé : ce sont les filaments de polyester qui sont à l'origine de ces défauts qui ne peuvent être comblés par la résine. Les défauts peuvent provenir soit du moulage du composite ou de la découpe de celui-ci. Lors de la découpe, la scie abrasive utilisée pour préparer les échantillons peut arracher les filaments. Peu importe la source de ces défauts, ceux-ci sont présents lors des essais mécaniques et ils vont modifier le comportement mécanique du composite.

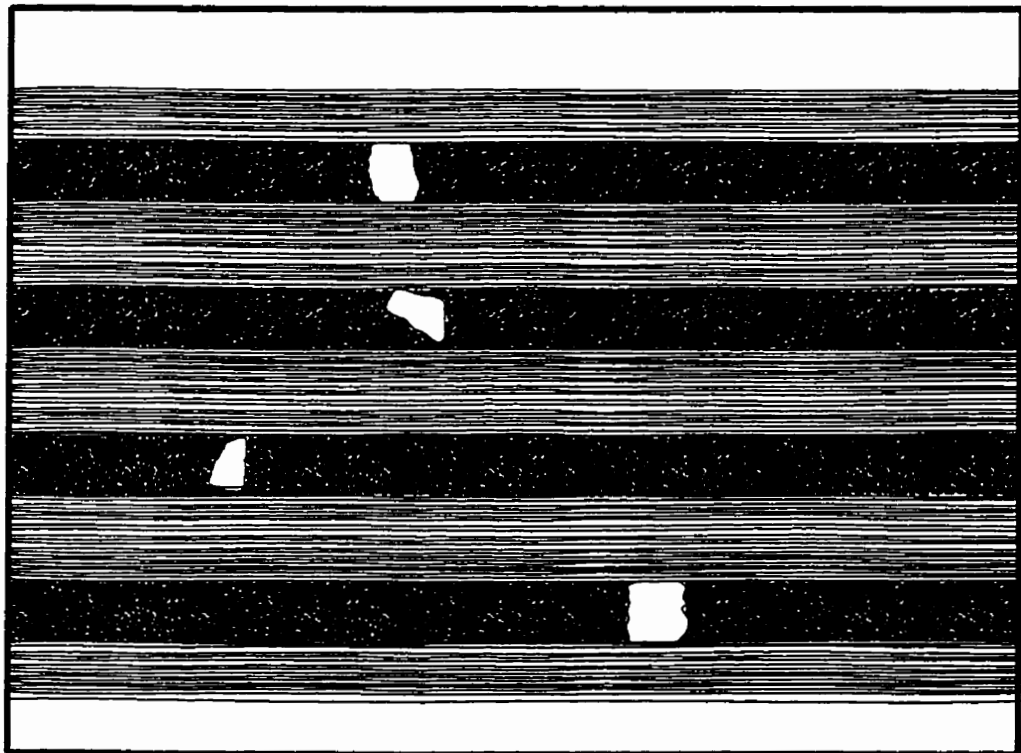


Figure 3.5 Lacunes observées dans les plaques moulées.

3.2.3 Essais de cisaillement

Des essais de cisaillement ont été effectués sur toutes les plaques moulées dans la Wabash et la première série de plaques moulées dans le four. Nous avons testé au moins 10 échantillons pour chaque formulation W1 à W13. Dès lors on a déterminé la résistance ultime en cisaillement de chaque plaque en la calculant par l'équation 2.3. Les résultats obtenus lors des essais sur les plaques moulées dans le four de la machine servohydraulique sont résumés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 Résistance en cisaillement des plaques moulées dans le four.

PLAQUE	M1	M2	M3	M4
RÉSISTANCE (MPa)	30.0	29.4	27.4	22.6

PLAQUE	M5	M6	M7	M8	M9
RÉSISTANCE (MPa)	29.2	26.4	29.0	25.6	30.5

L'analyse du tableau montre que la résistance au cisaillement des plaques est très faible pour un composite verre/époxy. La faible résistance s'explique en grande partie par les défauts à l'intérieur des plaques. Pour les essais de cisaillement, on remarque les mêmes tendances que celles observées pour les essais de flexion. Ainsi la plaque qui a la résistance la plus élevée est la plaque M9 qui ne contient aucun adjuvant. Par la suite, en ajoutant les démoulants internes, la résistance baisse légèrement. Cette baisse est

plus prononcée pour l'agent démoulant interne 1824L que le 1846. L'ajout de lubrifiant interne diminue encore la résistance du composite. La cire a un effet encore plus prononcé dans la plaque M3. La résistance de la plaque contenant l'agent démoulant 1824L et la cire est presque égale à celle de la plaque contenant uniquement l'agent démoulant. Cette diminution est nettement inférieure à la différence entre les plaques M1 et M3 qui contiennent l'agent démoulant 1846. Lorsqu'on additionne tous les adjuvants : démoulant interne, lubrifiant interne et cire, les propriétés mécaniques sont réduites de 26.2% pour la plaque contenant l'agent démoulant 1846 et de 16.1% pour la plaque contenant l'agent démoulant 1824L. On constate ici comme dans le cas de l'essai de flexion que la résistance de la plaque M6 est faible comparée aux autres, justifiant l'hypothèse faite précédemment dans le paragraphe 3.2.2.2 que la plaque devait contenir de nombreux défauts de fabrication.

La résistance au cisaillement des plaques moulées dans la Wabash est présentée dans le tableau 3.8. On remarque que la résistance en cisaillement de ces plaques est nettement inférieure à celle obtenue pour les plaques moulées dans le four. Une explication est le fait que le taux de résine est inférieur dans les plaques moulées dans la Wabash. Le tableau 3.2 présente le taux de fibre des deux séries de plaques moulées dans la Wabash. Le taux de fibre moyen est de 75.2%. La plaque W13 qui ne contient aucun adjuvant a une des résistances les plus élevées, ce qui démontre encore une fois l'effet négatif des agents démoulants sur les propriétés mécaniques. Il est impossible de trouver une tendance globale sur l'effet des démoulants dans le cas de ces plaques. Le

faible taux de résine est une explication possible. Il est ainsi impossible de départager les formulations les unes des autres. Les plaques W11 sont celles qui ont la résistance en cisaillement la plus élevée de toutes les formulations moulées dans la Wabash, ceci s'explique par le fait que les deux plaques moulées avec cette formulation ont un taux de fibre moyen de 71.3%, soit presque 4% plus faible que la moyenne des plaques moulées dans la Wabash.

Tableau 3.8 Résistance en cisaillement des plaques moulées dans la Wabash

PLAQUE	W1	W2	W3	W4	W5	W6
RÉSISTANCE (MPa)	24.1	25.6	24.9	24.2	26.3	25.5

PLAQUE	W7	W8	W9	W10	W11	W12	W13
RÉSISTANCE (MPa)	27.0	24.7	26.4	26.2	27.8	27.2	27.5

3.2.4 Essais de traction

Les essais de traction ont permis de déterminer la résistance ultime en traction, déterminée par l'équation 2.4. Le module élastique a également été calculé en éliminant la première partie de la courbe correspondant au glissement des mâchoires autoserrantes. Les essais de traction ont été effectués sur 130 échantillons provenant des deux séries de plaques moulées dans la Wabash (W1-W13). Alors que pour les essais de flexion, seulement une plaque a été utilisée, les deux plaques moulées ont été utilisées pour les essais de traction, réduisant ainsi les erreurs dues à la fabrication. Il est impossible

d'obtenir des résultats de traction acceptables avec les plaques moulées dans le four de la machine servohydraulique (M1-M9), celles-ci n'ayant que 100 mm de longueur.

Les essais de traction devaient permettre de déterminer, comme dans le cas des essais de flexion, le module et la résistance ultime. Le montage autoserrant utilisé, combiné avec les talons d'aluminium collés pour réduire les concentrations de contraintes font que les talons se déforment plastiquement. Une bonne partie du déplacement des mâchoires est employé pour comprimer les talons et alors, l'élongation de l'échantillon ne correspond plus au déplacement du vérin de la machine de traction. Il devient alors impossible d'analyser le module élastique en traction. Les valeurs de module calculées à partir des courbes de traction obtenues lors des essais sont de l'ordre de 7 à 8 GP, ce qui est 4 fois inférieur à la valeur normalement attendue. Pour obtenir le module de traction en utilisant le montage décrit dans le paragraphe 2.2.4, il faut installer un extensomètre sur l'échantillon.

Les résultats de la résistance ultime sont présentés dans le tableau 3.9. Les essais de traction ont été effectués sur 5 échantillons pris de chaque plaque moulée dans la Wabash, pour un total de 10 échantillons pour chaque formulation. On peut ainsi réduire les erreurs de fabrication et de méthodologie expérimentale. En analysant le tableau, on constate rapidement que la formulation qui ne contient aucun adjuvant (W13), comme dans les autres essais, a la résistance la plus élevée. Ce qui confirme l'effet néfaste des démoulants ou lubrifiants sur les propriétés mécaniques. L'essai de

traction dépend fortement des fibres utilisées, l'effet de la matrice est moindre que dans des essais de flexion ou de cisaillement. Ce qui justifie partiellement le fait qu'il soit très difficile de différencier les formulations W1 à W12 entre elles. Une autre raison pour ce regroupement des résistances ultimes est le taux de résine très faible des plaques testées (environ 25%). Vu la faible quantité de résine dans chaque plaque (voir le tableau 3.2), il est difficile de voir l'effet de la matrice sur le comportement global du composite.

Tableau 3.9 Résistance ultime en traction

PLAQUES	W1	W2	W3	W4	W5	W6	
RÉSISTANCE (MPa)	644	629	630	504	598	581	
PLAQUES	W7	W8	W9	W10	W11	W12	W13
RÉSISTANCE (MPa)	594	647	623	579	623	527	673

3.2.5 Discussion

Toutes les plaques moulées dans le cadre de cette étude avaient un taux de fibre très élevé. La résine époxy utilisée est spécialement conçue pour la pultrusion et a une faible viscosité (entre 1000 et 1200 cP à température ambiante et moins de 100 cP lors du moulage), ce qui favorise l'écoulement de la résine hors du moule lors de la mise en forme. Le faible taux de résine diminue les propriétés mécaniques, particulièrement en

cisaillement et rend plus difficile la différenciation des agents démoulants. La viscosité des pré-imprégnés pourrait être augmentée en ajoutant des charges inorganiques (billes de verre, carbonate de calcium, talc...) et principalement en initiant la réticulation avant le moulage final pour obtenir un pré-imprégné partiellement réticulé couramment appelé "B-staged". Le moulage dans le moule inséré dans le four de la machine servohydraulique donne des plaques avec plus de résine et avec moins de variations. En regardant le tableau 3.10, on constate l'effet du taux de fibre sur la résistance ultime et sur le module pour les formulations identiques moulées par les deux méthodes différentes. La résistance ultime des plaques moulées dans le four (M) est nettement supérieure à celle des plaques moulées dans la Wabash (W). La plaque M6 fait exception, mais il a déjà été montré que cette plaque a des défauts importants. Vu les difficultés de moulage, il s'avère que le moule utilisé dans le four qui est le plus étanche est le meilleur pour la fabrication des plaques étudiées. Pour le moulage compression de tout composite ayant une résine conçue spécialement pour la pultrusion, il est important de minimiser les fuites de résine et d'utiliser un moule le plus étanche possible.

Tableau 3.10 Comparaison des formulations identiques moulées dans le four et la Wabash

Propriété	M1	W1	M2	W4
E_f (GPa)	30.2	36.3	29.3	36.1
σ_{uf} (MPa)	576	525	528	494
τ_{ult} (MPa)	30.0	24.1	29.4	24.2
V_f (%)	71.8	78	71.2	78

Propriété	M5	W7	M6	W10
E_f (GPa)	29.4	33.7	30.8	36.1
σ_{uf} (MPa)	576	497	463	500
τ_{ult} (MPa)	29.2	27.0	26.4	26.2
V_f (%)	70.3	75.5	71.4	75

La première observation dévoilée dans chacun des essais mécaniques sur les plaques moulées est l'effet néfaste des démoulants internes et des autres additifs tels que le lubrifiant interne ou la cire sur les propriétés mécaniques, qu'elles soient le module de flexion, la résistance ultime en flexion, en cisaillement ou en traction. Bien que les adjuvants modifient les propriétés mécaniques, ils ne modifient pas la température de transition vitreuse du composite. La faible concentration de ces additifs peut expliquer qu'on ne peut pas mesurer un changement de la température de transition vitreuse. Tous les essais ne permettent pas de différencier les formulations entre elles. Les plaques ayant le taux volumique de résine le plus élevé permettent de départager les différentes formulations de la matrice. Les essais qui sollicitent particulièrement la matrice ou l'interface fibre/matrice permettent de comparer les différentes formulations. Ainsi, compte tenu de la séquence d'empilement du stratifié qui présentait des plis ayant une orientation de 90°, l'essai de flexion permet de mesurer une différence entre les formulations. L'essai de cisaillement est l'essai le plus simple qui a permis de séparer les formulations. Pour évaluer rapidement l'effet de différents additifs sur les propriétés mécaniques d'un pultrudé, il suffit de mouler des plaques ayant un taux de résine semblable aux taux obtenus dans la pultrusion et de tester des échantillons en cisaillement.

L'effet négatif des agents démoulants internes sur les propriétés mécaniques est déjà mesurable pour des concentrations aussi faibles que 0.5 phr. Ainsi l'ajout de 0.5 phr de Mold Wiz 1824L diminue le module de flexion des plaques moulées dans le four de 3.0%. La détérioration des propriétés mécaniques augmente avec la concentration d'agent démoulant. Les autres additifs étudiés, tels que le lubrifiant interne Vybar et la cire ont également un effet négatif. L'effet des adjuvants est cumulatif et il peut devenir assez important, tel que constaté par une réduction de 25.6% de la résistance ultime en flexion des plaques contenant 0.5 phr d'agent démoulant interne 1846, 0.5 phr de lubrifiant interne et 1 phr de cire dans la formulation de résine. Les démoulants internes ont un effet sur le module élastique à des concentrations aussi faibles que 0.5 phr, alors que la diminution de la résistance ultime n'est visible que lorsque la concentration d'agent démoulant est supérieure à 1 phr. L'ajout de l'agent démoulant Mold Wiz 1824L diminue plus les propriétés mécaniques que l'agent démoulant Mold Wiz 1846 ; la différence est importante mais pas suffisante pour rejeter le Mold Wiz 1824L sur la base de cette réduction. D'autres facteurs interviennent lors du choix d'agent démoulant, particulièrement la facilité de fabrication. L'effet des adjuvants pour faciliter la mise en œuvre est additif, ainsi si l'on ajoute d'autres agents démoulants (cire) ou lubrifiants, les propriétés mécaniques vont diminuer. Augmenter la concentration de l'accélérateur ne semble pas avoir un effet concret sur les propriétés mécaniques des plaques moulées. À la lumière des résultats, tout adjuvant rajouté dans une formulation de résine devrait être minimisé, afin de réduire l'effet négatif sur les propriétés mécaniques du composite.

3.3 Essais pour mesurer l'interface composite/filière.

Dans cette section, nous allons discuter des résultats obtenus pour les essais de simulation de l'interface composite/filière et plus particulièrement l'effet des agents démoulants internes sur l'adhésion composite/métal. Les essais effectués sont: l'essai de cisaillement, l'essai d'éjection, l'essai d'adhésion plaque/métal et finalement l'essai de recouvrement.

3.3.1 Essai de cisaillement

Bien que l'essai de cisaillement soit, du point de vue théorique, un essai relativement facile à réaliser, la pratique s'est avérée nettement plus complexe. L'interface entre le composite et la plaque de métal n'est pas assez solide pour résister aux contraintes induites lors de la découpe des échantillons. Dès lors les échantillons se cassent en cisaillement à l'interface avant qu'il ne soit possible de les tester. Afin d'améliorer l'interface, deux solutions ont été envisagées : la réduction des contraintes provoquées par la scie et l'augmentation de la résistance en cisaillement.

Pour réduire les contraintes, deux solutions différentes ont été proposées et testées. Il s'agit premièrement de diminuer la vitesse de coupe ou plus précisément la vitesse à laquelle la scie avance à travers la plaque de composite et deuxièmement modifier l'outil de coupe. En réduisant la vitesse de coupe, il est possible de conserver

certains échantillons, mais les contraintes induites restent élevées d'où la proportion toujours élevée d'échantillons délaminés. De plus la découpe peut induire des fissures qui modifient le résultat obtenu lors de l'essai de cisaillement. La lame de la scie circulaire a également été modifiée : originellement la lame était une lame en acier ayant un rebord abrasif en diamant. Un deuxième modèle de lame a été testé, soit une lame nettement plus mince et plus souple à base de carton contenant encore des particules abrasives. Le changement de lame n'a pas changé le taux élevé de rejets qui avoisine les 50% dans les meilleures conditions.

L'autre approche utilisée est d'augmenter la résistance au cisaillement des plaques moulées. Pour ce faire, deux solutions ont été testées, soit une augmentation de la largeur des échantillons de cisaillement et une utilisation de différentes épaisseurs de la feuille de métal. En augmentant la largeur des échantillons de 10 mm à 15 mm, on augmente la surface de contact entre la plaque de métal et les plis de composite. Cette modification de la dimension des éprouvettes n'a pas modifié le taux de rejet et par la suite toutes les découpes ont été faites aux dimensions décrites dans le chapitre 2. La variation de l'épaisseur de la feuille d'aluminium ou d'acier utilisée avait un léger effet sur la résistance au délaminage puisque la feuille d'aluminium la plus mince se déformait selon l'orientation des fibres lors du moulage et ainsi la surface de contact augmentait entraînant une hausse de la résistance au délaminage. Pour les feuilles d'aluminium plus épaisses ou la feuille d'acier, aucune différence notable n'a pu être remarquée.

Vu les importants problèmes de découpe des échantillons contenant uniquement la formulation de résine sans additif démoulant, il est impossible de poursuivre les essais avec les agents démoulants car le taux de rejet lors de la découpe serait presque de 100%. D'autres essais ont confirmé l'effet important des agents démoulants sur la réduction de la résistance en cisaillement de l'interface.

Tout essai pour mesurer l'effet des agents démoulants, qui utilise un insert métallique doit protéger l'interface fragile composite/métal. Pour contrer les problèmes de délaminage des échantillons lors de la découpe, l'insert métallique doit être complètement enrobé de composite. Peu importe l'essai mécanique effectué sur la plaque moulée pour mesurer la diminution de l'interface avec les agents démoulants internes (cisaillement ou impact), la qualité de l'interface composite/métal ne doit pas être compromise par la technique de préparation de l'échantillon.

3.3.2 Essai d'éjection

Au cours du moulage de la résine, lors de l'essai d'éjection, la température est maintenue relativement basse (100°C) pour éviter une dégradation de la résine [11,12]. Cette température est nettement plus basse que les températures habituellement retrouvées dans les filières de pultrusion [48]. La température de moulage peut compromettre la migration des démoulants internes, qui dépend dans certains cas de la température. Ainsi cet essai n'est pas applicable à tous les démoulants internes. Après

le moulage, il est nécessaire d'enlever l'excès de résine pour obtenir une surface de contact entre la résine et le moule correspondant juste aux cavités de moulage. Cette opération est relativement longue et délicate puisqu'elle doit être faite manuellement avec du papier sablé pour ne pas endommager l'interface.

Le problème majeur inhérent à cette méthode est la qualité variable de l'interface. Pour pouvoir comparer deux moulages différents, il faut que la surface de contact entre la résine et le moule soit rigoureusement identique. Il faut donc éliminer tous les défauts de surface provoqués par l'usinage du moule, ce qui peut être fait avec un surfacage précis. Malgré ces difficultés, c'est surtout à cause du retrait de la résine époxy lors de la réticulation que l'essai d'éjection s'est avéré inacceptable. Ce retrait, quoique faible comparé aux autres résines thermodurcissables (les résines époxy ont un retrait allant de 1 à 5 %), est suffisant pour faire décoller la résine de la paroi du moule. Il est possible de réduire l'effet du retrait de la résine en ajoutant des charges inertes (billes de verre ou charges inorganiques) dans la formulation. Ces charges ne changent pas de volume lors de la réaction et ainsi le retrait de la résine est réduit proportionnellement au taux de charge. Pour diminuer substantiellement le retrait, il faut un taux de charge important. En faisant ces modifications, on s'éloigne de plus en plus des conditions retrouvées lors de la pultrusion. Même s'il est possible de quantifier l'effet des agents démoulants dans ces conditions particulières, l'effet des agents démoulants en pultrusion peut être différent.

3.3.3 Essai d'adhésion plaque/métal

Pour mouler la plaque sur laquelle sont collées les languettes d'aluminium, il faut remplir la partie du moule qui ne contient pas de composite : on comble le vide au moyen d'une tige de métal de 101.2 mm par 25.4 mm et d'une épaisseur de 3 mm. La tige est induite d'agents démoulants externes afin d'être facile à enlever lors du démoulage. Un des problèmes de cette méthode est que, lorsque la pression est appliquée, la résine chassée du pré-imprégné va fuir et va recouvrir les languettes d'aluminium et la tige d'acier. Les bavures ainsi créées doivent être enlevées avant de pouvoir procéder à l'essai de traction proprement dit. Cette étape de démoulage et de nettoyage des bavures est très délicate et peut facilement initier des fissures qui vont faciliter la décohésion de la languette.

Malgré les défauts liés à la procédure expérimentale, certains essais sur les formulations contenant les agents démoulants ont confirmé l'efficacité de ces derniers. Ainsi pour les échantillons contenant des agents démoulants (0.6 phr du démoulant 1846), les languettes d'aluminium s'enlevaient directement à l'ouverture du moule. Les plaques moulées avec la formulation de base ont permis d'effectuer des essais de traction et d'obtenir une valeur moyenne de 1.05 MPa. Cette valeur peut sembler très faible, mais il ne faut pas oublier que lors du démoulage et du nettoyage des bavures, certaines fissures peuvent être initiées et justifier cette valeur faible. La résistance mesurée au cours des essais illustre le problème des forces de traction en pultrusion.

Supposons la pultrusion d'un profilé circulaire de diamètre 1 po dans une filière de longueur 20 po. Si la pultrudeuse doit être arrêtée pour des problèmes techniques, le profilé va réticuler sur toute la longueur de la filière. La force de traction nécessaire pour tirer le profilé hors de la filière est de 42400 N. Pour un profilé qui a une section creuse ou un profilé ayant beaucoup de parois minces, tel qu'un cadre de fenêtre, la surface de contact entre le profilé et la filière est beaucoup plus élevée. La force de traction nécessaire pour extirper le profilé augmente rapidement et il est alors impossible de tirer le profilé hors de la filière. Bien que cette méthode ait permis de démontrer l'effet des agents démoulants sur l'interface composite/métal, il est impossible de comparer différentes formulations de résines entre elles.

Pour l'essai d'adhésion plaque/métal, on retrouve sensiblement les mêmes difficultés techniques que dans le cas de l'essai de cisaillement. L'interface entre le composite et le métal est très fragile et lorsqu'elle est exposée au milieu extérieur, tout chargement mécanique dû à la découpe ou à la manipulation va grandement réduire sa résistance. Il faut la protéger le plus possible. Une solution envisageable est d'entourer complètement la languette métallique de la plaque moulée, tel qu'illustré à la figure 3.6. Ainsi, on double l'épaisseur de la plaque et on protège l'interface. Lors du moulage, il faut utiliser deux tiges (au lieu d'une) pour combler la partie du moule qui ne contient pas de composite. Le démoulage demeure une étape délicate, peu importe la technique employée.

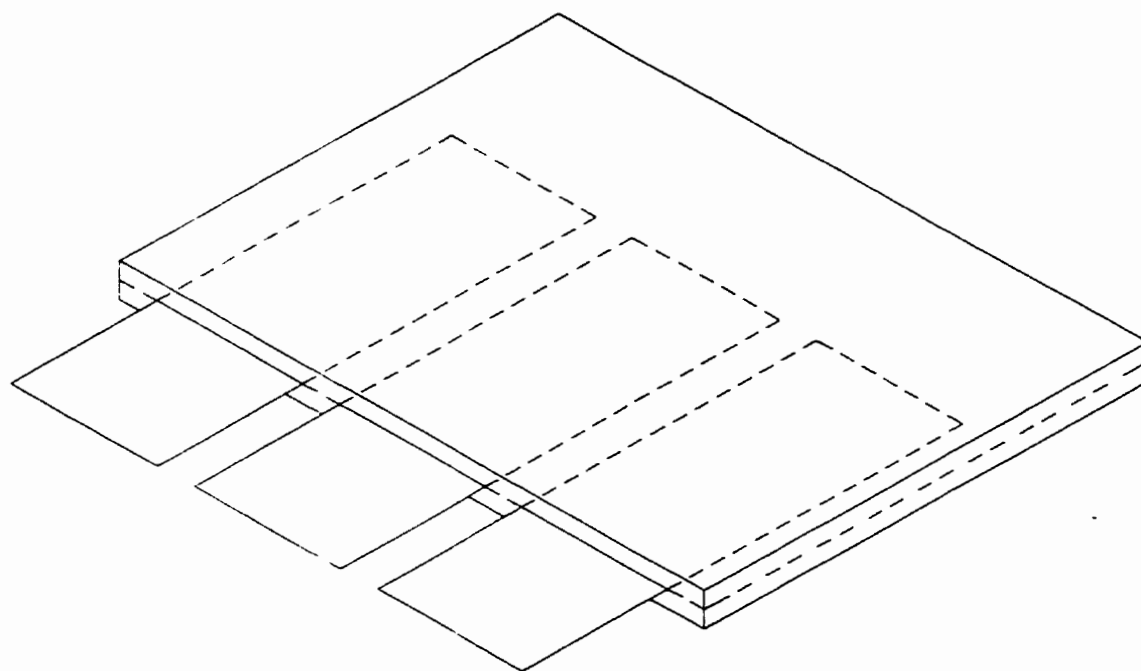


Figure 3.6 Schéma de l'essai d'adhésion plaque/métal modifié.

3.3.4 Essai de recouvrement

L'essai de recouvrement est conçu pour les adhésifs qui peuvent réticuler à température ambiante sans pression appliquée ou avec une légère pression dont la variation n'influence guère l'interface entre l'adhésif et le métal. Pour la résine époxy, la température de l'échantillon a été fixée à 150°C, ce qui complique la manipulation puisque après avoir déposé le pré-imprégné sur la moitié inférieure de l'échantillon on doit recouvrir le tout avec la partie supérieure et assurer un alignement parfait avant d'appliquer la pression. Le temps passé pour poser le pré-imprégné, recouvrir l'échantillon et appliquer la pression doit être le même pour chaque essai afin de pouvoir

comparer les résultats. Ainsi l'essai de recouvrement est une manipulation difficile à effectuer qui demande beaucoup de doigté et d'adresse.

Lors du moulage, une grande quantité de résine est chassée de l'échantillon, ceci étant dû à la configuration même de l'échantillon qui correspond à deux plaques entre lesquelles on moule un composite. La résine est alors libre de sortir par les côtés ouverts tel qu'illustré à la figure 3.7. Après les essais préliminaires, nous avons remarqué que la valeur obtenue lors de l'essai de traction était nettement inférieure à celle obtenue par un adhésif de type époxy. Même l'adhésif le plus médiocre était au moins trois fois plus résistant que le pré-imprégné.

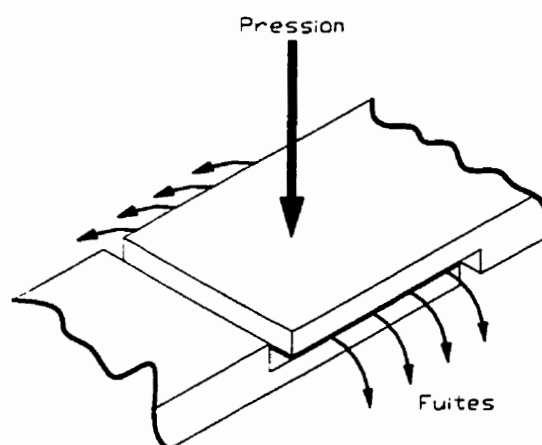


Figure 3.7 Fuites de résine lors du moulage

Les résistances en cisaillement sont si faibles, avec un écart type relativement élevé, qu'il est impossible de discerner la différence entre deux formulations de résine différentes contenant des démoulants internes différents. Afin d'améliorer la teneur en résine et par conséquent la résistance en cisaillement de l'échantillon, plusieurs

améliorations ont été testées. Premièrement la surface de l'échantillon est préparée grâce à une solution acide (acid etching [11]) qui permet de contrôler la couche d'oxydes se trouvant à la surface et augmenter l'adhésion entre l'aluminium et le composite. La pression appliquée a été réduite graduellement de 770 kPa à 31 kPa. Le délai entre le recouvrement du composite et l'application de la pression a été varié afin de réduire les fuites tout en obtenant une interface sans défauts. Ce délai a varié de 1 minute 10 secondes à 2 minutes. La variation des paramètres de mise en œuvre a eu peu d'effet sur le taux volumique de résine présent dans le pli qui varie entre 34% et 38%. En faisant varier les paramètres de mise en œuvre, on a eu peu d'effet sur la résistance en cisaillement mesurée lors de l'essai de traction. Ainsi pour tous les essais effectués avec la formulation de base, on obtient une résistance moyenne de 1.64 MPa avec un écart type de 0.44 MPa. Pour mesurer l'effet des agents démoulants, la surface des échantillons a été enduite d'une mince couche d'agent démoulant 1846 avant de placer le pré-imprégné et d'effectuer le moulage. La résistance en cisaillement de ces échantillons était de 0.68 MPa, confirmant encore l'effet des agents démoulants. La résistance faible accompagnée de l'écart type élevé font que cette méthode n'est pas applicable. De plus cette méthode pour mesurer l'interface est beaucoup trop compliquée pour pouvoir effectuer des essais valides et répétitifs puisqu'on doit manipuler les échantillons à haute température, aligner les deux moitiés métalliques et appliquer la pression et la température au même moment pour chaque échantillon, ce qui est impossible manuellement.

3.3.5 Discussion

L'effet des démoulants internes utilisés en pultrusion sur la résistance de l'interface métal/composite est manifeste. L'essai d'adhésion plaque/métal a mis en évidence la réduction de l'interface. Malgré l'essai de plusieurs techniques pour mesurer l'effet des agents démoulants sur l'adhésion entre un composite et une surface métallique, il a été impossible de comparer l'efficacité de deux agents démoulants différents et encore moins l'effet de la variation de la concentration des agents démoulants sur l'adhésion interfaciale. Trouver une technique expérimentale qui permet de caractériser les agents démoulants utilisés en pultrusion n'est pas une tâche facile puisque idéalement cette méthode en plus d'être simple et reproductible, doit :

- être flexible pour utiliser plusieurs systèmes renfort/matrice (mat, unidirectionnel, bidirectionnel)/(polyester, vinyle ester, époxy, phénoliques) ;
- permettre la réticulation du composite à des températures voisines de celles rencontrées en pultrusion, ce qui engendre une cinétique de réaction très élevée, donc un temps de manipulation excessivement court ;
- appliquer une pression sur le composite afin de chasser l'excès de résine et en même temps bien mouiller les surfaces métalliques. De plus cette pression doit être appliquée avec le même délai pour chaque échantillon ;
- limiter les pertes de résines lors de la mise en œuvre pour assurer une interface composite/métal la meilleure possible or les résines utilisées en pultrusion ont une

viscosité assez faible favorisant les fuites (la viscosité de la résine époxy atteint un minimum qui est inférieur à 100 cP) ;

- donner des valeurs de résistance de l'interface avec la plus petite variation possible puisqu'il faut être en mesure de différencier deux formulations d'agent démoulant ou encore plus précisément l'effet de la concentration de l'agent démoulant sur la résistance de l'interface.

CONCLUSION

Dans cette étude nous avons expliqué l'effet des agents démoulants lors de la pultrusion d'un profilé en composite. Incompatibles avec la matrice, ces agents démoulants vont migrer vers l'extérieur du composite. Nous avons présenté les différents modèles de la force de traction que l'on retrouve en pultrudant un profilé. Les composantes de la force sont la compaction, le cisaillement, l'adhésion et le frottement. Les agents démoulants peuvent réduire cette force de traction et ainsi améliorer le fini de surface du pultrudé.

Les agents démoulants ont un effet néfaste sur les propriétés mécaniques des composites. Cet effet se manifeste déjà pour de faibles concentrations (0.5phr) sur le module de rigidité en flexion. La diminution de la résistance ultime commence à se manifester à des concentrations supérieures à 1 phr. L'effet des agents démoulants internes et lubrifiants internes est additif, ainsi plus la concentration de ces adjuvants est élevée, plus importante sera la diminution des propriétés mécaniques. Nous avons observé une réduction de 25.6% de la résistance ultime en flexion du composite contenant l'agent démoulant, le lubrifiant interne et la cire. Des deux agents démoulants internes utilisés pour l'étude, le Mold Wiz Int 1846 affecte moins les propriétés mécaniques que le 1824L. Cette diminution des propriétés n'est pas suffisante pour éliminer le 1824L des choix d'agent démoulant puisque d'autres critères doivent être

considérés. La concentration relativement faible des adjuvants fait que la température de transition vitreuse du composite n'est pas modifiée par l'ajout des agents démoulants.

Nous avons par la suite caractérisé l'effet des agents démoulants sur l'adhésion entre le composite et la filière et leur effet sur les propriétés mécaniques des composites verre/époxy. Pour caractériser la diminution de l'adhésion, nous avons développé quatre essais différents : l'essai de cisaillement, l'essai d'éjection, l'essai d'adhésion plaque/métal et l'essai de recouvrement. Afin de caractériser complètement l'effet des agents démoulants en pultrusion, il faut avoir une technique expérimentale simple, reproductible, qui permet la fabrication du composite à des températures voisines de celles obtenues en pultrusion, qui forme une bonne interface métal/composite. Les méthodes développées ne remplissent pas tous les critères. Malgré cela, l'effet des agents démoulants sur la réduction de la résistance de l'interface composite/métal a été mis en évidence par l'essai d'adhésion plaque/métal. Les plaques moulées sans agent démoulant interne formaient une interface avec le métal et la résistance de cette interface a été mesurée en cisaillement, alors que pour les formulations contenant l'agent démoulant, l'interface était si faible qu'elle se détruisait lors du démoulage.

À la lumière des résultats, les agents démoulants utilisés en pultrusion doivent être choisis de façon méticuleuse puisqu'ils peuvent faciliter la mise en œuvre mais en même temps ils vont diminuer les propriétés mécaniques du profilé. Ainsi, n'existant pas d'essais standards pour mesurer l'effet des agents démoulants, les pultrudeurs ne

peuvent pas prévoir l'effet d'une nouvelle formulation de résine. Actuellement, leur seul recours est de fabriquer des profilés avec différentes formulations, mesurer la force de traction et faire des essais mécaniques simples (essais de cisaillement) sur le produit final.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MALLICK, P. K. "Fiber-reinforced composites", New York, 2nd ed. rev. and expanded, Marcel Dekker, 1993, 566p.

- [2] MOSALLAM, A. S. "Pultruded Composites: Material for the 21st Century", *Plastics Composites for 21st-Century Construction*, R. E. Chambers, ed., New York: The American Society of Civil Engineers, 1993, pp. 23-55.

- [3] MAYWOOD, W. L., BUCKLEY, J. D. "The Potential for Low Cost Thermoplastic Pultrusion", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 13, October 1994, p 927-941.

- [4] MEYER, R. W. "Handbook of Pultrusion Technology", New York, Chapman and Hall, 1985.

- [5] "Pultrusion, une technique encore à découvrir", *Plastiques Modernes et Élastomères*, Vol. 49, no. 3, Avril 1997, p 60-62.

- [6] HUNTER, G. A. "Pultruding Epoxy Resin", *43rd Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 6-C (1988).

- [7] OUTWATER, J. O. "The Role of the Interface in Pultrusion Process", *42nd Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 12-D (1987).
- [8] OUTWATER, J. O., "On the Mechanics of Pultrusion", *41st Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 6-C (1986).
- [9] BRUINS, P. F. "Epoxy Resin Technology", New York, Interscience Publishers, 1968.
- [10] KERSHAW, J. A. "New Epoxy Resin Systems for Pultrusion", *38th Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 6-C (1983).
- [11] KIERNAN, D., TESSIER, N., SCHOTT, N. "Modification of Epoxy Resins for Improved Pultrusion Processing", *40th Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 2-G (1985).
- [12] BREITIGAM, W. V., W. P., UBRICH. "High performance epoxy resin systems for Pultrusion", *35th International SAMPE Symposium and Exhibition, SAMPE*, v. 35, n. 1, 1990, p. 796-809.
- [13] BATCH, G. L., MACOSKO, C. W. "Analysis of Pressure, Pulling Force, and Sloughing in Pultrusion", *Transport Phenomena in Material Processing* -

AIAA/ASME Thermophysics and Heat Transfer Conference, Seattle, WA, June 18-20 (1990).

- [14] GIBSON, A. G., C. Y., Lo, D. W., LAMB, J. A., QUINN. "Understanding the factors controlling the pultrusion process", *Plastics and Rubber Processing and Applications*, v 12, n 4, 1989, p. 191-197.
- [15] ASTM D 4385-95., "Standard Practice for Classifying Visual Defects in Thermosetting Reinforced Plastic Pultruded Products". Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.03, American Society for Testing and Materials, pp 25-29, 1996.
- [16] COUVRAT, P. "Le Collage Moderne", Paris, Hermès, 1990, 63p.
- [17] SCHINDEL-BINDINELLI, E. H. "Pratique du Collage Industriel", Paris, Lavoisier, 1992, 250p.
- [18] MEYER, F. J. "Adhesion and Bonding", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz Jaqueline, John Wiley & Sons, New York, 1985, Vol. 1, p. 476-546.

- [19] SCHMIDT, R. G., BELL, J. P. "Epoxy Adhesion to Metals", *Epoxy Resins and Composites II*, 75, *Advances in Polymer Science*, Berlin, Springer-Verlag, 1986, p 33-71.

- [20] BUCKLEY, D. H. "Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrification", *Tribology Series*, 5, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1981, 631p.

- [21] OWEN, M. J. "Release Agents", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz Jaqueline, John Wiley & Sons, New York, 1985, Vol. 14, p. 411-421.

- [22] ENGLISH, L. K. "Releasing More From Your Molds", *Mechanical Engineering*, September 1987, p.63-65.

- [23] LINDSAY, K. F. "External Mold Releases", *Modern Plastics*, September 1989, p.95-108.

- [24] AXEL, F. "Internal Lubricants", conférence présentée par le président de Axel Plastics Research Laboratories Inc.

- [25] TOENSMEIER, P. A. "Additive Lubricants", *Modern Plastics*, September 1989, p.92-95.
- [26] "Formwork Release Agents", *Concrete International*, June 1988, p 43-45.
- [27] KIRKLAND, C. "The Mold Release Quandry: No Easy Answers For Molders", *Plastics Technology*, September 1990, p. 65-70.
- [28] AXEL, F. "Mold Release Agents", conférence présentée par le président de Axel Plastics Research Laboratories Inc.
- [29] AXEL, F. "Mold Release Agents", *Modern Plastics Encyclopedia*, 1988.
- [30] CLARK, S. L. "Release Agents", *Handbook of Composites*, Lubin G., New York, Van Nostrand Reinhold Co. 1982, p. 633-638.
- [31] "Internal Mold Release for Structural RIM", *Automotive Engineering*, Vol. 98, no. 5, May 1990, p.63-65.
- [32] "Additive Lubricants", *Modern Plastics*, September 1985, p.76-77.

- [33] MARAKAS, G. N. "Fatty Derivative Mold Release Agents for Elastomeric Compounds", *Rubber World*, February 1988, p.40-41.
- [34] WERNER, J. J. "The Use of Perfluorinated Polyethers as Mold Release Agents for High Temperature Thermoset Resins", *43rd Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 12-A (1988).
- [35] GROSSMAN, R. F. "Internal and External Lubricants Enhance Processing of Elastomers", *Elastomerics*, April 1989, p.18-21.
- [36] BARTON, A. F. M. "Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", 2nd ed., Boca Raton, CRC Press, 1991, 740p.
- [37] WILLKOMM, W. R., JENNINGS, R. M., MACOSKO, C. W. "Quantitative Evaluation of Internal Mold Release Agents for Polyurea RIM by Measurement of the Release Forces", *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, Vol. 19, No. 2, 1993, p.69-76.
- [38] PERCELL, K. S. "Utilizing Oleo Chemicals as Internal Mold Release Agents and Mold Flow Improvers in Engineering Resins", *47th SPE ANTEC '89*, p 1339-1342.

- [39] PERCELL, K. S., H. H., TOMLINSON, L. E., WALP. "Selective Fatty Chemicals as Mold-Release Agents", *Plastics Engineering*, September 1987, p. 33-36.
- [40] PERCELL, K. S., H. H., TOMLINSON, L. E., WALP. "Non-Metallic Fatty Chemicals as Internal Mold Release Agents in Polymers", *45th SPE ANTEC '87*, p 1289-1293.
- [41] BRISCOE, B. J., PANESAR, S. S. "The Adhesion of Polyurethane to rough counterfaces: the influence of weak boundary layers", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 8, No. 12, 1994, p.1485-1504.
- [42] PRICE, H. L., S. G., CUPSCHALK. "Pulling Force and its Variation in Composite Materials Pultrusion", *74th Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers*, Advances in Chemistry series 206, ACS, Washington, 1982, p. 301-322.
- [43] SUMERAK, J. E., MARTIN, J. D. "Pultrusion Process Variables and Their Effect Upon Manufacturing Capability", *39th Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 1-B (1984).

- [44] BIBBO, M. A., T. G., GUTOWSKI. "An Analysis of the Pulling Force in Pultrusion", *44th SPE ANTEC '86*, p 1430-1432.

- [45] BRYAN, P. C., et al. "Factors Affecting Pulling Force in Pultrusion of Unidirectional Composites: A Statistical Investigation", *44th Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 4-A (1989).

- [46] BATCH, G. L., C. W., MACOSKO. "A Computer Analysis of the Temperature and Pressure Distribution in a Pultrusion Die", *42nd Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 12-B (1987).

- [47] BATCH, G. L., C. W., MACOSKO. "Analysis of Pressure, Pulling force, and Sloughing in Pultrusion", *Transport Phenomena in Material Processing - AIAA/ASME Thermophysics and Heat Transfer Conference*, Seattle, WA, June 18-20 1990, ASME HDT 132, p.109-112.

- [48] LACKEY, E., J. G., VAUGHAN. "An Analysis of Factors Affecting Pull Force for Pultrusion of Graphite/Epoxy Composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 13, March 1994, p 188-198.

- [49] HOWARD, R. D., S. J., HOLLAND, D. R., Sayers. "Methacrylate Resins in Pultrusion: Factors affecting Pulling Force", *43rd Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 2-B (1988).

- [50] SUMERAK, J. E. "Understanding Pultrusion Process Variables", *Modern Plastics*, March 1985, p.58-63.

- [51] SUMERAK, J. E., J. D., MARTIN. "The Pulse of Pultrusion: Pull Force Trending for Quality and Productivity Management", *46th Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 4-B (1991).

- [52] MOSHIAR, S. M., M. M., REBOREDO, J. M., KENNY, A., VASQUEZ. "Analysis of Pultrusion Processing of Composites of Unsaturated Polyester Resin With Glass Fibers", *Polymer Composites*, Vol. 17, no. 3, June 1996, p. 478-485.

- [53] MOSHIAR, S. M., M. M., REBOREDO, H., LARRONDO, A., VASQUEZ. "Pultrusion of Epoxy Matrix Composites: Pulling Force Model and Thermal Stress Analysis", *Polymer Composites*, Vol. 17, no. 6, December 1996, p. 850-858.

- [54] NOLET, S. C., FANUCCI, J. P. "Measurement of the Pressure distribution Inside a Pultrusion Die", *45th Annual Conference, Composite Institute, SPI inc.*, Session 3-B (1990).

- [55] ÅSTRÖM, T. B., PIPES, B. R. "A Modeling Approach to Thermoplastic Pultrusion. I: Formulation of Models", *Polymer Composites*, Vol. 14, No. 3, June 1993, p.173-183.

- [56] ÅSTRÖM, T. B., PIPES, B. R. "A Modeling Approach to Thermoplastic Pultrusion. II: Verification of Models", *Polymer Composites*, Vol. 14, No. 3, June 1993, p.184-194.

- [57] TSAI, S. W., H. T., THOMAS. "Introduction to Composite Materials", Lancaster, Technomic Publishing Company, 1980, 1980, 455p.

- [58] NCS 82004 A, Fiche technique de la compagnie J.B. Martin Ltée.

- [59] Technical Bulletin SC:712-90, "Epon[®] Resin 9310/Epon Curing Agent 9360/Epon Curing Agent Accelerator 537, Epoxy Resin System for Pultrusion", Shell Chemical Company.

- [60] WUNDERLICH, Bernhard, "Thermal Analysis", Academic Press Inc., San Diego, 1990, 450 p.

- [61] ASTM D 790M-96a., "Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials [Metric]". Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.01, American Society for Testing and Materials, pp 141-151, 1997.

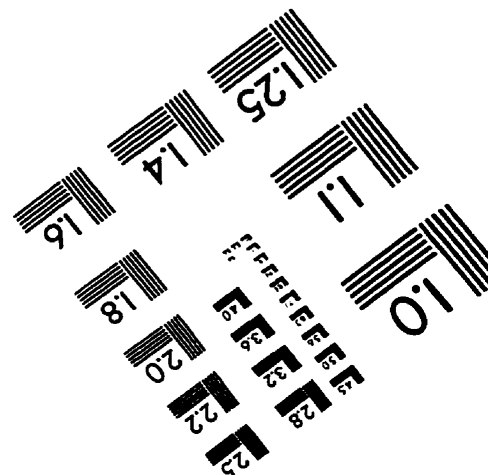
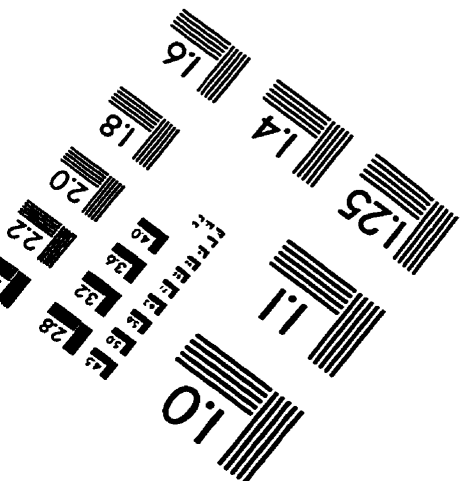
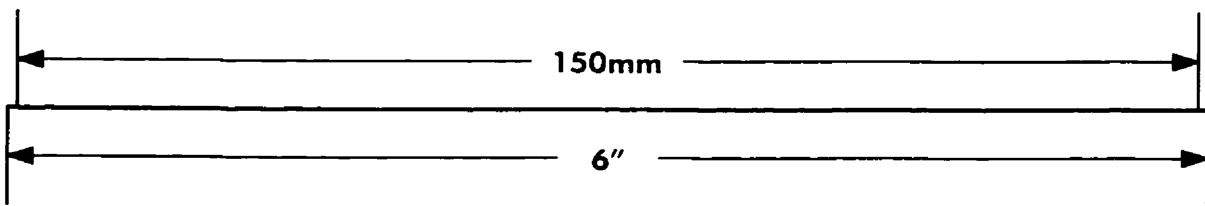
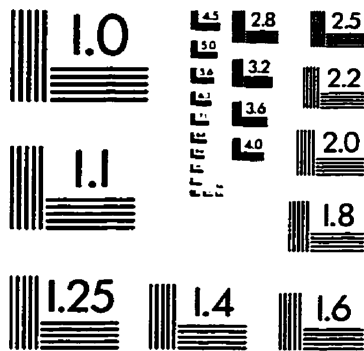
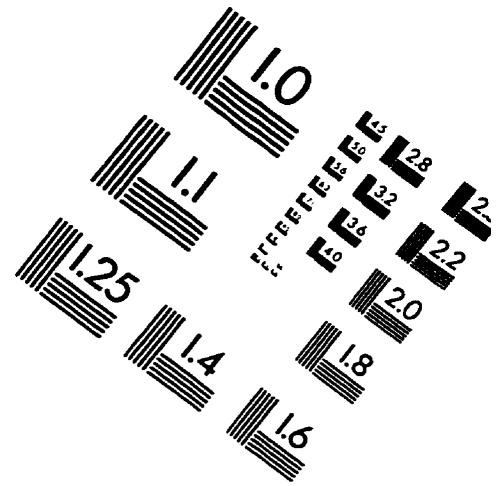
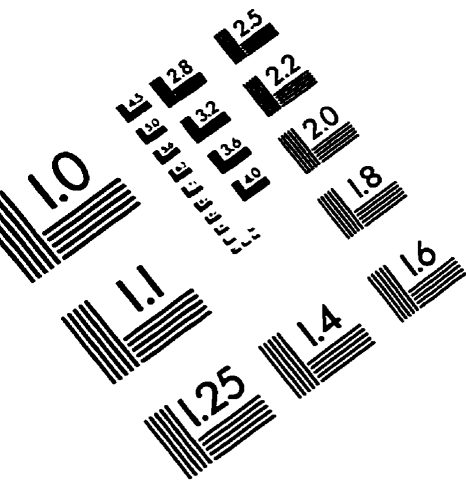
- [62] ASTM D 2344-84., "Standard Test Method for Apparent Interlaminar Shear Strength of Parallel Fiber Composites by Short-Beam Method". Annual Book of ASTM Standards, Vol 15.03, American Society for Testing and Materials, pp 43-45, 1996.

- [63] ASTM D 3039/D 3039M-95a., "Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials". Annual Book of ASTM Standards, Vol 15.03, American Society for Testing and Materials, pp 111-121, 1996.

- [64] ASTM D 2584-94, "Ignition Loss of Cured Reinforced Resins". Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.02, American Society for Testing and Materials, pp. 83-84, 1997.

- [65] ASTM D 1002-94., "Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading". Annual Book of ASTM Standards, Vol 15.06, American Society for Testing and Materials, pp 44-47, 1996.

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved